SÉRIE VIII. — TOME V. N° 12. DÉCEMBRE 1944.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LES LOIS DE L'AIMANTATION ET DE LA SUBDIVISION EN DOMAINES ÉLÉMENTAIRES D'UN MONOCRISTAL DE FER

Par M. LOUIS NÉEL.

DEUXIÈME PARTIE.

Forme et orientation des domaines élémentaires.

11. Les diagrammes de poudres. — Les renseignements les plus précieux concernant la forme et l'orientation des domaines élémentaires sont fournis par les diagrammes de poudres entrevus par Hamos et Thiessen [1] et étudiés pour la première fois par Bitter [2] : il s'agit des lignes régulières, observables au microscope, qui se forment sur la surface polie d'un ferromagnétique par dépôt d'une suspension colloïdale d'oxyde de fer (Fe^2O^3) dans un liquide approprié (eau, alcool, huile minérale).

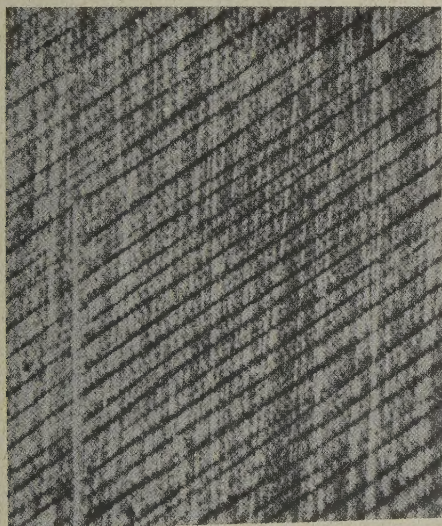


Fig. 9. — Lignes de poudre (lignes Δ), observées par Sixtus (*Phys. Rev.*, 1937, 51, p. 870) à la surface d'une bande de ferro-silicium (grossies 15 fois).

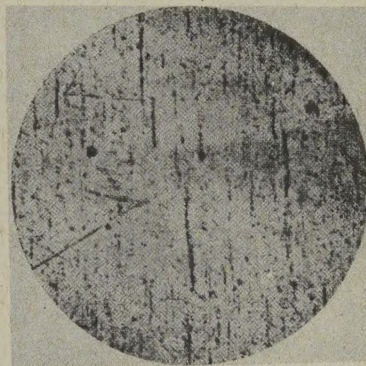


Fig. 10. — Lignes de poudre (lignes Θ) observées par Kaya (*Z. f. Physik*, 1934, 90, p. 551) sur la face (110) d'un cristal de fer aimanté suivant un axe ternaire (grossies 35 fois).

Ces diagrammes présentent des aspects très variés suivant la nature de la substance et la région étudiée de la courbe d'aimantation (*fig.* 9 et 10). Pour le fer, dans la région qui nous intéresse ici, au-dessus du premier coude de la courbe d'aimantation, nous possédons deux belles séries d'observations indépendantes de Sixtus [3] et de Kaya [4] obtenues en aimantant le cristal parallèlement à la surface d'observation. Il s'agit plus précisément des diagrammes du type II de Sixtus et des diagrammes de troisième espèce de Kaya : nous les nommerons, pour abréger, des *diagrammes de rémanence.*

12. **Caractères des diagrammes de rémanence.** — Ils sont constitués de lignes parallèles, souvent très fines et très longues, à peu près régulièrement espacées, *liées aux axes du réseau cristallin* : une rotation du champ magnétique dans le plan de la surface d'observation, fait quelquefois disparaître un premier système de lignes qui fait place d'une façon discontinue à un second système de lignes. différemment orientées, mais les lignes de chaque système conservent toujours une orientation fixe par rapport au cristal. Le polissage de la surface ne modifie pas leur aspect.

Les observations permettent de distinguer, dans les diagrammes de rémanence deux types différents : dans le premier, que nous nommerons type Θ, les lignes, d'après Kaya, sont parallèles à l'intersection avec la surface d'observation du plan normal à l'axe ternaire le plus rapproché du champ magnétique; dans le second type, que nous nommerons type Δ, les lignes sont parallèles, d'après Kaya et Sixtus, à l'intersection avec la surface d'observation du plan normal à l'axe binaire le plus rapproché du champ. Ces orientations remarquables n'ont reçu, jusqu'ici, aucune interprétation.

Le tableau II indique les types observés par Kaya selon l'aimantation et selon l'orientation du champ appliqué et de la surface d'observation par rapport aux axes cristallins.

Tableau II.

	Surface d'observation.	Direction du champ.	Lignes observées.	Limites d'observation.
α	(001)	[110]	Δ	
β	(001)	10° de [100]	Δ	
γ	(1$\bar{1}$0)	[111]	Θ	
δ	(1$\bar{1}$0)	[110]	Θ	Très faible $\mathcal{J} < 1200$
δ′	(1$\bar{1}$0)	[110]	Δ	$\mathcal{J} > 1200$
ε	(1$\bar{1}$0)	23° de [110]	Θ	$\mathcal{J} < 1400$
ε′	(1$\bar{1}$0)	23° de [110]	Δ	$\mathcal{J} > 1400$
η	(1$\bar{1}$1)	15° de [110]	Θ	$\mathcal{J} < 1300$
η′	(1$\bar{1}$1)	15° de [110]	Δ	$\mathcal{J} > 1300$

Les lignes Θ et Δ présentent les différences d'aspect caractéristiques; tandis que les lignes Θ sont relativement courtes, d'épaisseur irrégulière, et situées à des distances assez inégales les unes des autres de l'ordre de 10 à 20 μ (*fig.* 10), les lignes Δ présentent souvent l'aspect de belles lignes régulières traversant tout le champ d'observation (*fig.* 9). Elles sont plus largement et plus également espacées que les lignes Θ; leur distance moyenne diminue lorsque le champ appliqué augmente : c'est ainsi que, sur une surface d'observation très voisine du plan (100), la distance des lignes décroît de 350 à 90 μ quand le champ croît de quelques gauss à 200 gauss (Sixtus). Kaya, de son côté, observe des distances qui décroissent de 400 à 50 μ lorsque le champ augmente.

13. **Interprétation générale des diagrammes.** — Admettons tout d'abord que les lignes de poudres soient les traces sur la surface d'observation des surfaces de séparation entre les domaines et que, notamment dans le cas des diagrammes de rémanence, on atteigne ainsi la structure interne des domaines et non pas seulement une simple structure superficielle (1). Ceci posé, toutes les observations relatives à des diagrammes de rémanence ne montrent que des lignes parallèles entre elles, quelle que soit l'orientation de la surface d'observation par rapport aux axes du cristal et à la direction de l'aimantation : ceci prouve que *les domaines élémentaires ont la forme de feuillets plans, empilés les uns sur les autres, comme les pages d'un livre.* Nous donnerons plus loin les raisons profondes de cette structure.

D'autre part, les observations de Kaya et de Sixtus montrent que les diagrammes de rémanence n'apparaissent qu'après le premier coude de la courbe d'aimantation et disparaissent au voisinage de la saturation : ces conditions de production montrent que les diagrammes en question se rattachent aux modes II et III d'aimantation. D'une façon plus précise, puisque sur un même cristal, à champ extérieur croissant, on observe successivement des lignes Θ, puis des lignes Δ, il paraît naturel de rattacher l'existence des premières, les lignes Θ, à une aimantation suivant le mode II avec trois phases en équilibre et celle des secondes, les lignes Δ, à une aimantation selon le mode III avec deux phases en équilibre. En adoptant ce point de vue, *une structure du type Θ est constituée par un empilement de feuillets plans alternativement aimantés suivant trois directions différentes,* tandis qu'*une structure du type Δ est formée par un empilement de feuillets plans alternativement aimantés suivant deux directions différentes.*

14. **Orientation des parois dans le type Θ.** — Pour que, conformément aux conclusions du paragraphe 2, il n'y ait pas de charges libres intérieures, il faut et il suffit que *les composantes normales à la paroi des aimantations spontanées des deux phases adjacentes qu'elle sépare, soient égales.* Appliquons ce résultat au cas d'une aimantation selon le mode II

(1) Nous reviendrons ultérieurement sur cette question (§ 23).

avec trois phases en équilibre : les parois de séparation étant toutes parallèles, les composantes normales de l'aimantation spontanée sont égales deux à deux, elles sont donc toutes égales. Or, nous avons montré (§ 7) que les directions de l'aimantation spontanée des trois phases étaient également inclinées sur le champ intérieur, lui-même parallèle à l'axe ternaire le plus rapproché du champ appliqué. *Les parois, parallèles au plan des feuillets, sont donc perpendiculaires à ce même axe ternaire.* Nous interprétons ainsi très aisément les observations de Kaya, relatives à l'orientation des lignes Θ, rappelées au début du paragraphe 11. Ce premier résultat constitue donc un succès très encourageant.

En outre, nous comprenons maintenant pourquoi les domaines ont la forme de feuillets plans : c'est en effet, la seule forme suivant laquelle on puisse décomposer le cristal sans faire apparaître nulle part de charges intérieures.

En résumé, dans le cas d'une aimantation selon le mode II, nous connaissons la forme et l'orientation des trois catégories de domaines : ce sont tous des feuillets dont le plan est perpendiculaire à l'axe ternaire le plus rapproché du champ appliqué. Nous savons, en principe, d'après les méthodes développées dans la première partie de ce mémoire, calculer les directions correspondantes de l'aimantation spontanée ainsi que les volumes relatifs qu'occupent les trois catégories; par contre, nous ne savons rien sur l'épaisseur absolue des feuillets constituants : nous réserverons cette question pour la troisième partie.

15. **L'orientation des parois dans le type Δ.** — Dans ce cas où les feuillets ne sont alternativement aimantés que suivant deux directions différentes, la condition de nullité des charges intérieures indique simplement qu'il y a une infinité d'orientations possibles données par le faisceau de plans passant par la bissectrice extérieure des deux directions d'aimantation spontanée. Mais, dans un mémoire consacré à l'étude des parois du fer (*cf.* A), nous avons montré que, parmi toutes les orientations possibles, la plus stable était perpendiculaire à la bissectrice intérieure des deux directions d'aimantation spontanée; en effet, pour toutes les autres orientations, par suite des phénomènes de magnétostriction qui déforment le réseau cristallin primitivement cubique, l'accolement de deux domaines provoque des déformations mutuelles qui augmentent l'énergie potentielle. Cette augmentation est relativement considérable puisqu'elle atteint 200 ergs/cm^3 pour les parois qui sont parallèles aux deux aimantations spontanées, valeur qui arriverait à doubler l'énergie propre du système de parois.

Ainsi, lorsque les deux directions privilégiées sont deux axes quaternaires, les parois des feuillets doivent être perpendiculaires à l'axe binaire le plus rapproché du champ, puisque cet axe est la bissectrice intérieure des deux directions d'aimantation spontanée. Nous obtenons ainsi une interprétation simple et immédiate des observations de Sixtus et de Kaya relatives aux lignes Δ.

16. **Interprétation du Tableau II.** — Il devient alors facile d'interpréter l'ensemble des observations de Kaya que résume le Tableau II.

Lorsque le champ appliqué est en dehors des plans de base du cube, l'aimantation après le premier coude s'effectue selon le mode II, on doit donc observer d'abord les lignes Θ, c'est bien ce qui se passe dans les cas γ, ε et η. Pour une aimantation suffisante, comme nous l'avons montré dans la première partie, le nombre des phases se réduit à 2, on passe au mode III, on doit donc observer les lignes Δ, conformément aux résultats expérimentaux en ε′ et η′. Dans le cas γ, le mode III ne doit pas apparaître par raison de symétrie puisque le champ est appliqué suivant un axe ternaire : c'est ce que l'expérience confirme encore.

Lorsque le champ appliqué est dirigé suivant l'un des plans de base du cube, on sait (§§ 8 et 9), que le mode II disparaît et que l'aimantation au-dessus du premier coude se produit d'emblée selon le mode III : on ne doit donc observer que des lignes Δ : c'est exactement ce qui se passe dans les cas α et β. Les très faibles lignes Δ que l'on observe dans le cas δ proviennent vraisemblablement d'une orientation légèrement défectueuse du champ appliqué.

L'ensemble des observations de Kaya confirme donc entièrement notre théorie générale et vient, en somme, en matérialiser les prévisions, notamment en ce qui concerne les modes II et III et le passage de l'un à l'autre. D'autres observations de détail viennent encore appuyer la théorie : citons l'exemple d'un disque taillé dans le plan de base du cube soumis à un champ situé dans ce plan et dont la direction fait un angle de 10° avec un axe quaternaire (β, Tabl. II). Un cas analogue a fait l'objet de l'étude théorique du paragraphe 8 : tant que l'aimantation se fait suivant le mode III, l'axe binaire le plus rapproché du champ appliqué reste toujours bissectrice intérieure des aimantations spontanées des deux phases. La paroi des feuillets, perpendiculaire à cette bissectrice, conserve donc une orientation fixe, jusqu'à la disparition des parois. On s'explique ainsi que Kaya ait observé des lignes de poudres d'orientation invariable, résultat qui paraît, de prime abord, très énigmatique, surtout lorsque l'on songe que dans le domaine très étendu des observations, la rotation vraie de l'aimantation spontanée à l'intérieur des domaines élémentaires est considérable.

TROISIÈME PARTIE.

Structure secondaire superficielle et épaisseur des feuillets.

17. **Nécessité d'une couche secondaire superficielle.** — Les structures en feuillets plans parallèles, étudiées dans la deuxième partie de ce travail, créent un champ démagnétisant qui est partout identique à celui qui régnerait dans la substance si son aimantation était uniforme et égale à l'aimantation moyenne des feuillets, *sauf dans une couche superficielle* dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de celle des feuillets. En effet sur la surface extérieure du cristal apparaissent des charges magnétiques dont la densité, égale à la composante normale de l'aimantation spontanée, varie d'un feuillet au suivant de sorte que les champs magnétiques en deux points voisins peuvent différer de plusieurs milliers de gauss. Il est peu probable que, dans le fer, de telles charges, si variables d'un point à l'autre, puissent subsister car elles élèveraient considérablement l'énergie potentielle du système ([2]) et corrélativement produiraient dans leur voisinage immédiat des champs magnétiques suffisamment intenses pour renverser, dans cette région, l'aimantation spontanée des domaines élémentaires primitifs.

La couche superficielle doit donc être le siège d'une réorganisation de la structure des domaines : par opposition avec la structure primaire en feuillets plans nous dirons qu'il y a formation d'une structure secondaire superficielle caractérisée par la disparition complète ou presque complète de ces charges magnétiques périodiquement variables.

18. **Les structures secondaires sans charges libres intérieures constituent une bonne approximation de la structure réelle.** — En utilisant le procédé, qui a si bien réussi dans le cas de la structure principale, nous allons rechercher, d'une manière analogue, les structures superficielles sans charges intérieures libres.

Ces structures secondaires superficielles seront caractérisées par des systèmes de charges magnétiques identiques en tout point du corps, ET NOTAMMENT DANS LA COUCHE SUPERFICIELLE, *à ceux que développeraient une aimantation uniforme, égale à l'aimantation moyenne du système de feuillets plans.* Nous montrerons plus loin qu'il existe toujours de telles structures et nous rechercherons celles dont l'énergie est minimum.

([2]) A titre d'exemple, le calcul montre que des bandes parallèles contiguës, de largeur d : 2, portant alternativement des densités $+\mathfrak{J}_s$ et $-\mathfrak{J}_s$ possèdent une énergie magnétique égale à 0,426 $d\mathfrak{J}_s^2$ par centimètre carré. Pour d = 100 μ, on obtiendrait ainsi 12 400 ergs/cm², tandis que l'énergie des structures secondaires étudiées plus loin reste généralement inférieure à 200 ergs/cm².

Remarquons tout d'abord que les structures ainsi obtenues ne sont pas réellement des structures d'équilibre, mais de faibles modifications suffisent à les rendre telles. En effet, comme nous le verrons plus loin, les domaines secondaires qui se forment au voisinage de la surface extérieure du cristal ont la forme de prismes minces dont l'aimantation spontanée est déterminée de façon à obtenir des densités magnétiques convenables sur les parois du prisme. Il n'y a donc pas de raison pour que cette aimantation spontanée soit en équilibre sous l'action du champ intérieur et des forces magnétocristallines : elle va donc tourner; mais comme le coefficient N du champ démagnétisant transversal est considérable, 2π en moyenne, cette rotation ne peut être que très faible puisqu'elle est limitée par l'apparition du champ démagnétisant : c'est ainsi que, dans le cas le plus défavorable où l'aimantation spontanée du prisme est parallèle à ses génératrices, l'application d'un champ de rappel transversal de 100 gauss, déjà considérable, ne tourne l'aimantation spontanée du prisme que d'un angle $H : 2\pi I_s$, inférieur à 1/100e de radian, tandis que la diminution d'énergie potentielle correspondant à cette rotation, égale à $H^2 : 2N$, est inférieure à 1 000 ergs/cm³. Cette énergie est négligeable devant l'énergie totale de formation des prismes qui atteint, pour le même champ, la valeur de 17 000 ergs/cm³ dans un exemple étudié plus loin (*cf.* § 24).

En résumé, les structures sans charges libres intérieures constituent généralement une très bonne seconde approximation des structures d'équilibre : il importera donc de les étudier en détail. Il ne faudra pas cependant oublier, dans l'étude de certaines questions, notamment en ce qui concerne le mécanisme du dépôt des poudres, que l'aimantation spontanée ainsi déterminée des couches superficielles subit, en réalité, de faibles déviations tandis qu'apparaissent sur les parois des prismes de faibles charges magnétiques.

19. **La recherche des structures secondaires. Les domaines de fermeture.** — Considérons une structure fondamentale périodique, à deux phases (mode III), constituée de feuillets plans empilés les uns sur les autres : les feuillets de rang impair d'épaisseur e_1 et d'aimantation spontanée $\vec{\mathfrak{J}}_1$, ceux de rang pair d'épaisseur e_2 et d'aimantation $\vec{\mathfrak{J}}_2$. Cette structure fondamentale est caractérisée par une période d et une aimantation moyenne $\vec{\mathfrak{J}}$ définies par les relations

$$e_1 + e_2 = d; \qquad e_1\vec{\mathfrak{J}}_1 + e_2\vec{\mathfrak{J}}_2 = d\vec{\mathfrak{J}}. \tag{33}$$

En outre, pour qu'il n'y ait pas de charges intérieures libres, le vecteur unitaire $\vec{n}$, normal au plan des

feuillets, doit obéir aux conditions

$$\vec{n}\vec{\mathcal{J}}_1 = \vec{n}\vec{\mathcal{J}}_2 = \vec{n}\vec{\mathcal{J}}_3. \tag{34}$$

Isolons maintenant dans cette structure deux feuillets consécutifs que nous limitons par un plan S quelconque défini par un vecteur unitaire $\vec{s}$ normal à celui-ci et dirigé vers l'extérieur. Prenons comme plan de figure un plan normal au plan des feuillets et au plan limite S (*fig.* 11). Dans la figure 11 *b*, l'élément AB de la surface porte une densité de charges égale à $\vec{s}\vec{\mathcal{J}}_1$, tandis que l'élément BC porte une densité égale à $\vec{s}\vec{\mathcal{J}}_2$.

Il s'agit d'égaliser ces charges : cherchons donc à déterminer un domaine prismatique ACD dont l'aimantation spontanée soit dirigée de façon telle que les parois AD et DC (*fig.* 11 *a* et 11 *p*) ne portent aucune charge et que la densité des charges sur AC soit égale à la densité $\vec{s}\vec{\mathcal{J}}$ que produirait l'aimantation moyenne (3).

Pour cela, décomposons l'aimantation spontanée $\vec{\mathcal{J}}_1$ du premier feuillet en trois vecteurs, le premier $\vec{\mathcal{J}}'$ parallèle à l'aimantation moyenne $\vec{\mathcal{J}}$, le second $\vec{\mathcal{C}}_1$ parallèle à la trace AA′ du plan d'une paroi sur le plan de figure, le troisième $\vec{\mathcal{L}}_1$ parallèle à la trace des parois sur le plan S, c'est-à-dire perpendiculaire au plan de figure. On obtient ainsi :

$$\vec{\mathcal{J}}_1 = \vec{\mathcal{J}}' + \vec{\mathcal{C}}_1 + \vec{\mathcal{L}}_1, \tag{35}$$

mais en multipliant les deux membres de cette identité par $\vec{n}$ et compte tenu de la relation (34), on constate que $\vec{\mathcal{J}}'$ est identique à $\vec{\mathcal{J}}$. On décompose de même $\vec{\mathcal{J}}_2$ en trois vecteurs $\vec{\mathcal{J}}$, $\vec{\mathcal{C}}_2$, $\vec{\mathcal{L}}_2$:

$$\vec{\mathcal{J}}_2 = \vec{\mathcal{J}} + \vec{\mathcal{C}}_2 + \vec{\mathcal{L}}_2. \tag{36}$$

En substituant, dans la deuxième équation (33), les valeurs de $\vec{\mathcal{J}}_1$ et de $\vec{\mathcal{J}}_2$ tirées des relations (35) et (36), on obtient en particulier

$$e_1\vec{\mathcal{C}}_1 + e_2\vec{\mathcal{C}}_2 = 0 \tag{37}$$

qui exprime que le flux du vecteur $\vec{\mathcal{C}}$, qui sort du premier feuillet est égal au flux qui rentre dans le deuxième feuillet. Cette fermeture du flux se fait par l'*extérieur* du cristal et, de là, résultent les charges magnétiques qu'il s'agit justement de faire disparaître. Pour cela, il faut fermer le flux à l'*intérieur* du cristal au moyen du domaine prismatique ACD dont les arêtes sont perpendiculaires au plan de la figure; nous appellerons donc ce domaine : *domaine de fermeture*. Son aimantation spontanée doit posséder une composante $\vec{\mathcal{F}}$, parallèle à la fois à la surface limite S et au plan de figure, c'est-à-dire parallèle à AC, telle que la fermeture du flux soit assurée; on a donc

$$e_1\vec{\mathcal{C}}_1 = h\vec{\mathcal{F}} = -e_2\vec{\mathcal{C}}_2, \tag{38}$$

où h = DQ est la hauteur du prisme. Cette hauteur h est ainsi déterminée quand on s'est donné $\vec{\mathcal{F}}$.

En résumé, au moyen de cette composante $\vec{\mathcal{F}}$, on fait disparaître les charges créées sur la paroi AD par la composante $\vec{\mathcal{C}}_1$ et sur la paroi DC par la composante $\vec{\mathcal{C}}_2$. Pour annuler les charges créées sur les mêmes parois par la composante $\vec{\mathcal{J}}$ commune à $\vec{\mathcal{J}}_1$ et à $\vec{\mathcal{J}}_2$, il faut également attribuer à l'aimantation spontanée du domaine de fermeture une composante égale à $\vec{\mathcal{J}}$. Quant aux composantes $\vec{\mathcal{L}}_1$ et $\vec{\mathcal{L}}_2$, elles ne produisent pas de charges sur AD et DC; il semblerait donc qu'on puisse attribuer à l'aimantation spontanée du domaine de fermeture une composante $\vec{\mathcal{G}}$, perpendiculaire au plan du tableau, d'intensité arbitraire, mais comme la résultante est égale en module à $\vec{\mathcal{J}}_s$, on doit satisfaire à la condition

$$\left(\vec{\mathcal{F}} + \vec{\mathcal{J}} + \vec{\mathcal{G}}\right)^2 = \mathcal{J}_s^2, \tag{39}$$

qui détermine $\vec{\mathcal{G}}$ en fonction de $\vec{\mathcal{F}}$.

On voit aisément que, dans la structure décrite, les seules charges libres proviennent de la composante de $\vec{\mathcal{J}}$ normale à la surface limite S et sont les mêmes que si la substance possédait une aimantation uniforme égale à l'aimantation moyenne, puisque $\vec{\mathcal{J}}$ est précisément égal à cette aimantation moyenne.

20. **Les deux positions principales de fermeture du flux de deux feuillets.** — Le vecteur $\vec{\mathcal{F}}$ de fermeture est défini en *direction* : il est parallèle à AC. Son *sens* dépend de la position relative des deux feuillets : il change de signe lorsqu'on les intervertit. Il faut ainsi distinguer deux positions de fermeture : nous conviendrons d'appeler position A celle pour laquelle l'ordre des feuillets est tel que les vecteurs $\vec{\mathcal{J}}$ et $\vec{\mathcal{F}}$ soient dirigés de part et d'autre du

(3) Dans une étude des propriétés du cobalt, LANDAU et LIFSHITZ (*Physik. Z. der Sowjetunion*, 1935, **8**, p. 153) introduisirent les premiers des domaines prismatiques pour constituer des circuits magnétiques fermés, sans établir d'ailleurs de doctrine générale à ce sujet. Leurs conclusions, quant à la période des diagrammes de poudre du cobalt, ne s'accordent pas avec les résultats d'ELMORE (*Phys. Rev.*, 1938, **53**, p. 757) : la structure secondaire du cobalt est probablement beaucoup plus complexe.

plan de paroi (*fig.* 11 *a*) et position *P* celle pour laquelle l'ordre des feuillets est tel que $\vec{\mathcal{J}}$ et $\vec{\mathcal{F}}$ soient dirigés du même côté du plan de paroi (*fig.* 11 *p*).

Dans chacune de ces deux positions, la *grandeur* de $\vec{\mathcal{F}}$ est encore indéterminée : nous retiendrons celle qui correspond à l'énergie minimum.

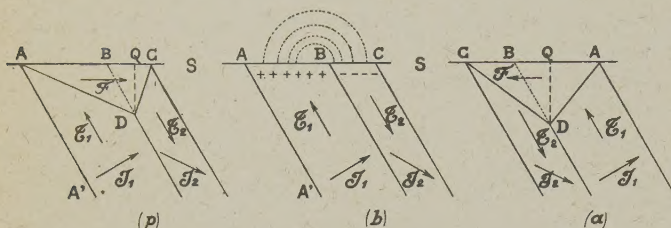


Fig. 11. — Structure secondaire superficielle dans le cas de deux feuillets isolés. Les deux positions principales de fermeture *a* et *p*.

Or, à une valeur donnée de $\vec{\mathcal{F}}$ correspond une hauteur *h* bien déterminée du prisme de fermeture [éq. (38)] et une orientation bien déterminée de son aimantation spontanée : on peut alors calculer la valeur *w* de l'énergie à dépenser (rapportée au centimètre cube) pour faire passer l'aimantation spontanée depuis sa position d'équilibre dans l'un ou l'autre des deux feuillets jusqu'à la position qu'elle occupe dans le prisme de fermeture, car, dans ces deux positions, le champ agissant est le même et égal à la résultante du champ appliqué et du champ démagnétisant dû à l'aimantation uniforme $\vec{\mathcal{J}}$. L'énergie à dépenser pour former le prisme de fermeture d'un couple de deux feuillets d'épaisseur donnée est donc proportionnelle à *hw*; il faudra rechercher le minimum de ce produit.

Remarquons en outre que, toutes choses égales d'ailleurs, l'énergie de formation du prisme de fermeture d'un couple de deux domaines d'épaisseur totale *d* est proportionnelle à la surface de base du prisme, donc à d^2. On peut donc désigner par $d^2 W_a$ et $d^2 W_p$ les énergies de formation des prismes de fermeture dans les positions *A* et *P*, les quantités W_a et W_p étant désormais indépendantes des dimensions absolues des feuillets [4].

21. **Fermeture du flux correspondant à une structure indéfinie, limitée par un plan.** — Il s'agit de savoir quelle solution adopter en présence de la structure résultant de la répétition périodique et indéfinie du motif élémentaire constitué par les deux feuillets précédents : on pourrait être tenté de retenir, parmi les deux positions *A* et *P* de fermeture, celle qui correspond à la plus faible des énergies W_a et W_p. Cependant, en réalité, l'énergie la plus faible s'obtient en combinant les deux positions de fermeture comme le schématise la

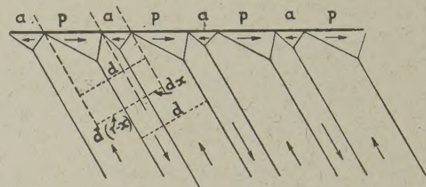


Fig. 12. — Structure secondaire superficielle dans le cas général d'un nombre illimité de couples de deux feuillets.

figure 12, dans laquelle le flux d'une portion *xd* du motif élémentaire est fermé en position *A*, tandis que le flux de la fraction restante $(1-x)\,d$ est fermé en position *P*.

En effet, rapportée à un seul motif élémentaire, l'énergie des deux prismes de fermeture est alors égale à $x^2 d^2 W_a + (1-x)^2 d^2 W_p$. Cette expression considérée comme une fonction de *x* est minimum pour

$$x = \frac{W_p}{W_a + W_p}. \tag{40}$$

Elle prend alors la valeur

$$d^2 \frac{W_a W_p}{W_a + W_p}. \tag{41}$$

La structure de fermeture correspondant à une suite illimitée de motifs élémentaires est ainsi complètement déterminée.

22. **La fermeture du flux dans une substance réelle et la détermination des dimensions absolues des domaines.** — 1° Cas d'une surface limite cylindrique. — Appliquons maintenant les résultats précédents à une substance réelle dans laquelle les feuillets ne sont pas limités par un plan mais par une surface fermée : prenons d'abord comme surface limite un cylindre du second degré. Nous supposerons simplement que les rayons de courbure de cette surface sont grands vis-à-vis de l'épaisseur des feuillets : on décompose la surface en éléments sensiblement plans dont les dimensions, grandes devant l'épaisseur des feuillets, sont encore petites devant le rayon de courbure. On applique alors les résultats des paragraphes précédents et l'on détermine ainsi en chaque point de la surface la hauteur des prismes de fermeture et l'orientation de leur aimantation spontanée.

Les feuillets, qui ont la forme de disques elliptiques, seront ainsi limités par des anneaux prismatiques, dont la section, triangulaire, se déforme lentement et d'une manière continue d'un point à

[4] Il s'agit, bien entendu, des dimensions de feuillets dans le plan de figure; dans le plan perpendiculaire au plan de figure on rapporte les quantités W_a et W_p à une profondeur de 1 cm.

l'autre du pourtour du disque, tandis que l'aimantation spontanée change lentement de direction (5).

La figure 13 représente la moitié postérieure de deux tels anneaux. Leur épaisseur se réduit à zéro sur la génératrice kk' correspondant à un plan tangent au cylindre également incliné sur $\vec{\mathcal{J}}_1$, $\vec{\mathcal{J}}_2$ et $\vec{\mathcal{J}}$, de telle sorte que chaque anneau est segmenté en deux demi-anneaux, l'un d'espèce A, l'autre d'espèce B.

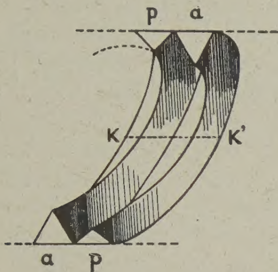


Fig. 13. — Vue en perspective des anneaux de fermeture relatifs à un cylindre (moitié postérieure). L'épaisseur des anneaux se réduit à zéro le long de la génératrice KK'.

L'énergie de formation des deux anneaux prismatiques qui ferment le flux d'un couple de deux feuillets est ainsi complètement déterminée. Toutes choses égales d'ailleurs, elle est proportionnelle au carré d^2 de l'épaisseur du couple. D'autre part, pour la même orientation relative du cristal et du champ, mais avec deux surfaces limites homothétiques, elle est proportionnelle à deux distances homologues quelconques, par exemple au grand axe L de l'ellipse qui limite les feuillets; on pourra donc écrire cette énergie sous la forme CLd^2 dans laquelle C est indépendant des dimensions absolues du cristal et des feuillets. Mais le nombre des feuillets contenus dans une hauteur du cylindre égale à 1 cm est inversement proportionnelle à d : l'énergie à dépenser pour fermer le flux latéral correspond à une portion du cylindre de 1 cm de hauteur est donc égale à CLd.

Pour que cette énergie soit la plus faible possible, il semblerait donc que les feuillets dussent se multiplier indéfiniment, mais, en réalité, il faut également tenir compte de l'énergie superficielle de formation des parois des feuillets (6) qui est proportionnelle, d'une part à la surface d'une paroi isolée, c'est-à-dire à L^2 et, d'autre part, au nombre de ces parois, c'est-à-dire à $1 : d$; on peut donc l'écrire $C'L^2 : d$. L'existence de cette énergie tend à diminuer le nombre des feuillets. L'énergie totale W_t de la structure considérée s'écrit alors

$$W_t = CLd + \frac{C'L^2}{d}. \qquad (42)$$

Cette énergie est minimum pour

$$d = \sqrt{\frac{LC'}{C}}. \qquad (43)$$

Elle prend alors la valeur $2\sqrt{L^3CC'}$ et l'on remarque, qu'à ce moment, l'énergie des anneaux prismatiques de fermeture est égale à l'énergie de paroi.

L'équation (43) montre que, toutes choses égales d'ailleurs, la période de la structure des domaines d'un cristal, limité par une surface cylindrique, est proportionnelle à la racine carrée de son diamètre.

2° Cas d'une ellipsoïde. — Lorsque le cristal a la forme d'un ellipsoïde allongé, les feuillets n'ont plus une épaisseur uniforme d'un bout à l'autre de l'échantillon puisque les dimensions de l'ellipse qui limite les feuillets varient : l'épaisseur des feuillets, maximum au centre, diminue à mesure que l'on se rapproche des deux extrémités de l'ellipsoïde.

Il apparaît ainsi que, dans le cas général, la notion de structure périodique des feuillets doit être comprise dans un sens assez large : la période n'est pas constante, mais varie lentement d'une extrémité à l'autre du cristal.

23. La structure superficielle secondaire et les lignes de poudres. — Il paraît malheureusement extrêmement difficile d'étudier expérimentalement cette structure secondaire dont l'existence s'impose, d'autre part, au point de vue théorique comme nous venons de le voir. Les diagrammes de poudres constituent un des rares procédés possibles d'étude, aussi importe-t-il d'étudier leurs relations avec la structure secondaire, mais, avant tout, il est nécessaire d'analyser le mécanisme du dépôt des poudres ferromagnétiques à la surface du fer.

Or, dans les structures superficielles décrites plus haut, les parois intérieures des prismes de fermeture ne portent pas de charges magnétiques, tandis que, sur la surface extérieure du cristal, la densité est partout égale à la composante normale de l'aimantation moyenne : il n'y a donc aucune raison pour que les poudres qu'on laisse déposer à la surface se groupent suivant certaines régions particulières. Cependant, nous avons déjà fait remarquer, à la fin du paragraphe 18, que, dans la structure réelle d'équilibre, se produisent nécessairement de légers changements dans la direction des aimantations spontanées des domaines de fermeture, changements qui sont naturellement *différents* suivant qu'il s'agit d'un prisme A ou d'un prisme P. Sur les plages superficielles vont donc apparaître des charges

(5) Ces domaines annulaires sont d'une nature assez particulière, puisque l'aimantation n'y a pas partout la même direction : leur densité de charges $\rho = -\operatorname{div}.\mathcal{J}$ est cependant dans les conditions indiquées, absolument négligeable au point de vue énergétique.

(6) On peut négliger l'énergie de paroi des domaines prismatiques annulaires.

magnétiques différentes suivant l'espèce, *A* ou *P*, des prismes auxquels elles correspondent ([7]). Au point de vue du champ extérieur local, tout se passe comme si ces plages étaient les unes positives et les autres négatives : les lignes de force dans l'air, au voisinage de la surface, auront l'aspect que présente la figure 14. En principe, la poudre magnétique devrait se déposer dans les régions où le gradient est le plus grand, c'est-à-dire en *b*, *b'* et en *c*, *c'* : on devrait donc observer *deux* lignes pour chaque motif élémentaire, c'est-à-dire une ligne par feuillet.

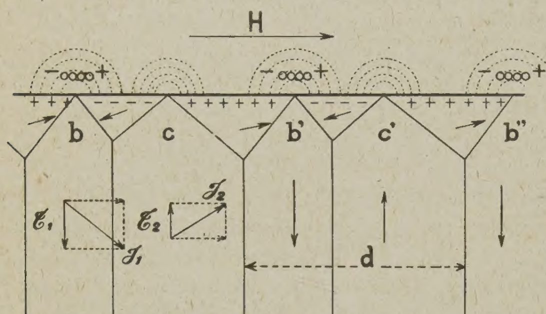


Fig. 14. — Destinée à illustrer le mécanisme du dépôt des poudres à la surface du ferromagnétique et la disparition d'une ligne sur deux.

Néanmoins, il faut se rappeler que le champ appliqué possède toujours une composante tangentielle *H*, par exemple dirigée comme l'indique la figure, qui se superpose au champ local créé par les plages aimantées. Sous l'influence de ce champ, les grains de la poudre s'aggloméreront en chapelets aimantés dans la direction de *H* : il suffit de comparer (*fig.* 14) la position de leurs pôles avec le signe des charges magnétiques portées par les plages pour constater que ces chapelets, ainsi orientés par le champ *H*, se disposeront à cheval sur les lignes *b*, *b'* et éviteront les lignes *c*, *c'*. Finalement, on observera simplement en *b*, *b'* des dépôts de poudre équidistants, séparés les uns des autres par une distance *d* égale à la période de la structure : il y aura une ligne pour deux feuillets ([8]).

Il n'est cependant pas exclu que, dans certaines circonstances particulières, on puisse observer simultanément des lignes *b* et *c* : on interpréterait ainsi certains « doublets » observés par Kaya ([9]) sur des faces perpendiculaires à un axe binaire.

24. **Application de la théorie de la structure superficielle secondaire au cas d'une bande mince orientée et aimantée suivant un axe binaire.** — Pour fixer les idées et étudier l'action du champ sur la distance des lignes, nous traiterons maintenant assez complètement un exemple simple correspondant approximativement à une expérience de Kaya.

Soit une bande mince très allongée (*fig.* 15) en forme de parallélipipède rectangle, découpée dans le plan (100) de base du cube : les deux grandes faces latérales, *S*, *S'* seront donc parallèles à ce plan. Le grand axe de la bande sera parallèle à l'un des axes binaires du plan (100), par exemple à l'axe [011]. Le champ magnétique sera toujours appliqué suivant cette direction et le coefficient de champ démagnétisant correspondant sera supposé négligeable. Les deux petites faces latérales de la bande *T*, *T'* seront alors parallèles au plan $(0\bar{1}1)$

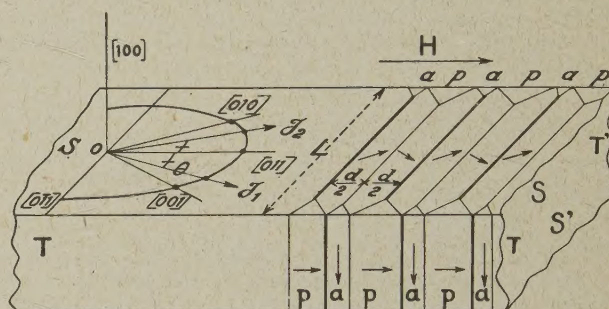


Fig. 15. — Domaines élémentaires et structure secondaire superficielle d'une bande monocristalline taillée suivant un axe binaire.

Il s'agit d'une aimantation selon le mode III avec deux phases dont les directions d'aimantations spontanées, situées dans le plan (100), font, avec l'axe binaire [011], le même angle θ lié au champ agissant *H* par la formule (20) du paragraphe 8 :

$$H \mathcal{J}_s = 2K \cos\theta (2\cos^2\theta - 1).$$

Par raison de symétrie, l'aimantation résultante $\vec{\mathcal{J}}$ est toujours dirigée suivant l'axe binaire [011] et les deux phases occupent la même fraction du volume total : l'épaisseur des deux feuillets qui constituent le motif de base est alors la même et égale à $d : 2$,

([7]) Kennard (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 312), après avoir reconnu que la structure des domaines du cobalt, proposée par Landau et Lifshitz, n'est pas capable de provoquer l'apparition de lignes de poudres, puisqu'elle ne possède pas de pôles, pense que la tension superficielle des parois des prismes provoque une déformation de ceux-ci et l'apparition subséquente de charges sur leurs parois *intérieures*. En réalité, les charges ainsi produites sont incomparablement plus faibles que celles qui proviennent du mécanisme analysé ici, dans le paragraphe 18.

([8]) Cette disparition d'une ligne sur deux est à rapprocher de certains phénomènes observés par Mc Keehan et Elmore (*Phys. Rev.*, 1934, **46**, p. 226), dans des champs faibles, sur des structures liées au polissage de la couche superficielle : suivant le sens du champ, on observe une ligne ou l'autre. Elmore (*Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 982) en a très bien analysé le mécanisme.

([9]) *Cf.* par exemple les figures 6 et 14 du mémoire de Kaya (*Z. f. Physik*, 1934, **90**, p. 551).

tandis que les parois des feuillets sont perpendiculaires à l'axe [011].

Les faces latérales S, S' de la bande sont toujours parallèles aux aimantations spontanées des deux phases : il n'y aura donc pas de domaines de fermeture au voisinage de ces faces. Au contraire, les deux autres faces latérales T, T' de la bande porteront des charges, de densité $\pm \mathcal{J}_s \sin\theta$ selon la nature de la phase sous-jacente au point considéré, qu'il importe de supprimer au moyen de domaines de fermeture convenables (*fig.* 15).

Avec les notations du paragraphe 19, nous décomposons l'aimantation spontanée du feuillet 1 en un vecteur $\vec{\mathcal{J}}$ de module $\mathcal{J}_s \cos\theta$, parallèle à l'axe [011] et égal à l'aimantation moyenne et en un vecteur $\vec{\mathcal{E}}_1$, de module $\mathcal{J}_s \sin\theta$ parallèle à la direction $[0\bar{1}1]$, trace du plan de paroi sur le plan S. L'aimantation spontanée du feuillet 2 se décompose de même en un vecteur $\vec{\mathcal{J}}$ et un vecteur $\vec{\mathcal{E}}_2 = -\vec{\mathcal{E}}_1$ (les vecteurs $\vec{\mathfrak{L}}$ sont nuls). C'est le flux $\vec{\mathcal{E}}_1 d : 2$ de ce vecteur $\vec{\mathcal{E}}$ dans le feuillet 1 qu'il s'agit de fermer sur le feuillet 2 sans créer de charges sur les faces T, T' qui sont parallèles à l'aimantation moyenne.

Fermeture en position A. — L'aimantation spontanée des prismes de fermeture est donc parallèle à la surface T et son orientation est définie par l'angle α qu'elle fait avec l'axe binaire [011]. Les trois composantes suivant lesquelles nous décomposons cette aimantation sont alors : la première, $\mathcal{J}_s \cos\theta$ égale et parallèle à l'aimantation moyenne, la seconde $\mathcal{G} = \mathcal{J}_s \sin\alpha$, parallèle à l'axe [100], la troisième, $\mathcal{F}$, égale à $\mathcal{J}_s$ $(\cos\theta - \cos\alpha)$ et dirigée *en sens inverse* de l'aimantation moyenne; c'est cette dernière composante qui sert à fermer le flux. La hauteur h du prisme de fermeture est donnée par la relation (38) qui s'écrit ici

$$d \sin\theta = 2h(\cos\theta - \cos\alpha).$$

L'angle α doit être tel que $\cos\alpha$ soit compris entre -1 et $\cos\theta$ et il doit correspondre à l'énergie minimum.

Désignons par $W_{(\alpha,\theta)}$ l'énergie à dépenser, rapportée à 1 cm³, pour amener l'aimantation depuis la position qu'elle occupe à l'intérieur des feuillets 1 ou 2, jusqu'à se position dans le prisme de fermeture, dans le plan T, définie par l'angle α : comme, toutes choses égales d'ailleurs, le volume des prismes de fermeture est proportionnel à h, l'énergie à dépenser pour produire le prisme de fermeture est proportionnelle à $hW_{\alpha,\theta}$, c'est-à-dire à $\frac{\sin\theta}{\cos\theta - \cos\alpha} W_{\alpha,\theta}$. Il s'agit donc de déterminer le minimum de cette expression en fonction de α.

En transformant convenablement la relation (2) qui donne l'énergie magnétocristalline et en lui ajoutant l'énergie magnétique, on trouve aisément que l'énergie totale W_θ, pour une direction quelconque du plan (100), s'écrit en fonction de θ sous la forme

$$W_\theta = \frac{K}{4}(2\cos^2\theta - 1)^2 - H\mathcal{J}_s \cos\theta.$$

A l'équilibre, θ est d'ailleurs relié à H par la relation (20). De même; dans le plan T, l'énergie W_α correspondant aux différentes positions possibles de l'aimantation spontanée du prisme de fermeture s'écrit

$$W_\alpha = K\left(\cos^2\alpha - \frac{3}{4}\cos^4\alpha\right) - H\mathcal{J}_s \cos\alpha.$$

On a alors, par définition,

$$W_{(\alpha,\theta)} = W_\alpha - W_\theta$$

et en étudiant la variation de l'expression

$$\frac{\sin\theta}{\cos\theta - \cos\alpha} W_{(\theta,\alpha)},$$

on constate qu'elle est minimum pour une valeur de α légèrement inférieure à $\frac{\pi}{2}$. La valeur du minimum diffère très peu de la valeur correspondant à $\alpha = \frac{\pi}{2}$, soit

$$\frac{K}{4} \operatorname{tg}\theta (2\cos^2\theta - 1)(6\cos^2\theta + 1),$$

compte tenu de la valeur de $H\mathcal{J}_s$: on peut donc admettre, sans erreur sensible ([10]) que, dans la position A de fermeture, *l'aimantation spontanée des prismes de fermeture* est perpendiculaire au plan S, c'est-à-dire qu'elle est *dirigée suivant* l'axe quaternaire, *axe de facile aimantation*, qui est situé dans le plan de la surface T.

L'énergie d^2W_a à dépenser pour fermer de cette manière, sur la surface T, le flux latéral d'aimantation d'un motif de base constitué de deux feuillets d'épaisseur totale d est finalement donnée, par centimètre de longueur de motif, par l'expression

$$d^2 W_a = \frac{Kd^2}{16} \operatorname{tg}\theta (2\cos^2\theta - 1)(6\cos^2\theta + 1).$$

Fermeture en position P. — Dans cette position, la composante $\mathcal{F}$, au lieu d'être dirigée en sens inverse du champ est dirigée dans le même sens : elle est alors égale à $\mathcal{J}_s(\cos\alpha - \cos\theta)$ et $\cos\alpha$ obéit à l'inégalité $\cos\theta < \cos\alpha < 1$. La hauteur h du prisme de fermeture est alors donnée par

$$d \sin\theta = 2h(\cos\alpha - \cos\theta).$$

Comme plus haut, il faut chercher le minimum de $hW_{(\alpha,\theta)}$; il correspond cette fois-ci exactement à $\alpha = 0$, c'est-à-dire au cas où *l'aimantation spontanée du prisme de fermeture est parallèle au champ*

([10]) Cette erreur est d'autant plus faible que le champ est plus faible.

appliqué. L'énergie $d^2 W_p$ de fermeture, s'écrit alors

$$d^2 W_p \doteq \frac{K d^2}{4} \sin\theta \cos\theta (1 - \cos\theta)(2 + 3\cos\theta).$$

Fermeture du flux latéral correspondant a un élément donné de la bande. — D'après le paragraphe 21, la fermeture du flux d'une structure illimitée s'obtient par une combinaison des positions A et P dans laquelle l'énergie de formation des prismes de fermeture, rapportée à un élément de motif d'épaisseur d et de 1 cm de largeur est égale à $d^2 \frac{W_a W_p}{W_a + W_p}$. Pour rapporter cette énergie à un élément de 1 cm² de la surface T, il faut la multiplier par le nombre $1 : d$ des motifs contenus dans cette épaisseur. D'autre part, la surface totale des parois de séparation est égale à $2 : d$.cm² par centimètre cube de substance, l'énergie correspondante est donc

$$2\gamma : d \text{ ergs : cm}^3.$$

Soit alors L la largeur de la bande, dans le plan de la face S; découpons dans la bande un prisme droit de hauteur L dont les bases, de 1 cm², sont situées dans les plans T et T'. L'énergie totale W_t correspondant à ce prisme est alors

$$W_t = \frac{2\gamma L}{d} + 2d \frac{W_a W_p}{W_a + W_p}.$$

Elle est minimum pour

$$d = \sqrt{\frac{\gamma L (W_a + W_p)}{W_a W_p}}.$$

Le quotient $d : \sqrt{L}$ est ainsi une fonction de $\cos\theta$. L'équidistance d ne dépend que de la largeur de la bande, elle ne dépend ni de son épaisseur, ni de sa longueur.

Application numérique au cas d'une bande de 1 cm de largeur. — Nous connaissons déjà les valeurs des expressions W_a et W_p; quant aux valeurs de l'énergie superficielle γ, nous avons montré, dans un mémoire antérieur (A), qu'elles étaient données par l'expression

$$\gamma = \sin\theta \left\{ \sin\theta \sqrt{6 - 4\sin^2\theta} + \frac{6 - 7\sin^2\theta}{\sqrt{3}} \operatorname{arg\,sh} \sqrt{\frac{3\sin^2\theta}{6 - 7\sin^2\theta}} \right\} \times 0{,}70 \text{ ergs : cm}^2.$$

Avec ces données, nous avons calculé, pour différentes valeurs de $\cos\theta$ et du champ H correspondant, les valeurs de W_a, W_p et de d, relatives à une bande de largeur $L = 1$ cm, données dans le tableau suivant :

Tableau III.

$\cos\theta = \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_s}$.	$W_a.10^{-4}$ (ergs : cm³).	$W_p.10^{-4}$ (ergs : cm³).	$\frac{W_a W_p}{W_a + W_p}.10^{-4}$ (ergs : cm³).	γ (ergs : cm²).	d (microns).	H (gauss).
0,707	0	6,47	0	1,21	∞	0
0,72	0,39	6,25	0,37	1,19	179	13
0,73	0,69	6,06	0,62	1,17	137	24
0,75	1,30	5,67	1,06	1,12	103	47
0,80	2,73	4,54	1,71	0,99	76	113
0,85	3,96	3,29	1,79	0,81	67	190
0,90	4,73	1,98	1,40	0,59	65	281
0,95	4,56	0,77	0,66	0,32	70	385

La période est tout d'abord infinie lorsque le champ est nul, c'est-à-dire dans la position d'aimantation rémanente. Cela tient à ce que, dans la position A, la direction de l'aimantation des domaines de fermeture coïncide avec une direction de facile aimantation et qu'il n'y a, par conséquent, pas d'énergie à dépenser pour amener l'aimantation spontanée suivant cette direction : les prismes de fermeture peuvent donc être très gros de manière à diminuer le nombre des feuillets et l'énergie de paroi correspondante.

La période diminue ensuite à mesure que le champ augmente, pour prendre finalement une valeur à peu près constante, comprise entre 65 et 70 μ, dès que le champ effectif a atteint une valeur de 150 gauss. La courbe correspondante est représentée sur la figure 16.

Comparaison avec les observations de Kaya [4]. — Cet auteur a étudié un disque de largeur $L' = 2$ cm, taillé dans le plan (100) et aimanté suivant l'axe [011]. Nous avons mesuré, sur ses photographies, pour différentes valeurs de l'aimantation et, par conséquent, du champ d'après la formule (20), les distances qui séparent deux lignes de poudres et, étant admis que ces distances sont

égales à la période, nous les avons reportées sur la figure 16, après les avoir divisées par $\sqrt{L} = 1{,}41$.

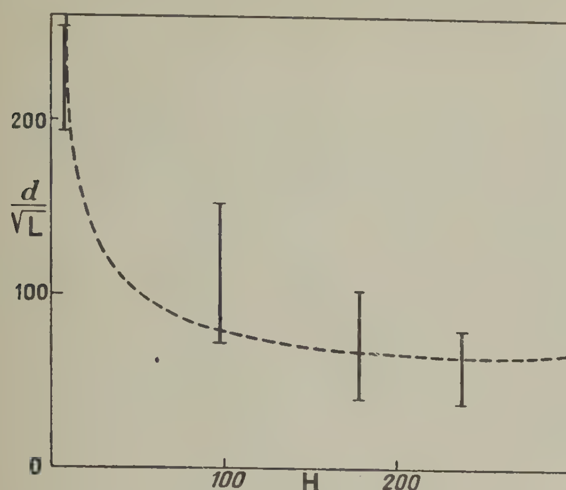


Fig. 16. — La courbe ponctuée donne l'équidistance théorique des lignes de poudre en fonction du champ, tandis que les traits verticaux correspondent aux expériences de Kaya : la hauteur du trait correspond à la dispersion des mesures.

Les valeurs obtenues sont très dispersées, mais s'accordent en gros avec la courbe théorique.

25. **Les diagrammes de Sixtus** (1). — Les diagrammes de Kaya sont bien moins réguliers que les diagrammes de Sixtus obtenus au moyen de bandes de fer au silicium. Parmi les bandes étudiées par cet auteur, il en existe deux (les bandes 1 et $7N$), de largeur $L = 1{,}55$ cm environ, qui sont approximativement taillées dans le plan (100), mais le grand axe, suivant lequel on applique le champ, fait un angle de 30° avec l'axe quaternaire le plus rapproché. Les distances moyennes qui séparent deux lignes de poudres consécutives varient avec le champ comme le montre la figure 17. Après avoir déterminé, d'après les méthodes indiquées dans la première partie de ce mémoire, les directions de l'aimantation spontanée et les proportions relatives des deux phases en présence, nous avons calculé la période d de la structure, d'après les procédés indiqués plus haut. Le calcul ne présente pas de difficultés réelles, mais il est très fastidieux; aussi nous nous contenterons d'en donner les résultats sous la forme de la courbe ponctuée de la figure 17. Elle est très voisine de la courbe obtenue précédemment, relative à une bande orientée suivant l'axe binaire (pour effectuer la comparaison, il faut multiplier les ordonnées de cette dernière par $\sqrt{L} = \sqrt{1{,}55} = 1{,}24$).

La courbe calculée est au-dessus des courbes expérimentales relatives aux deux échantillons mais elle possède la même allure générale : notamment la valeur limite dans les champs forts n'est pas très éloignée des valeurs limites expérimentales.

Les écarts relativement considérables que l'on observe dans les champs moyens viennent, sans doute, de ce que la bande n'est pas exactement taillée dans le plan (100); c'est ainsi que, dans le cas de l'échantillon $7N$, la normale au plan de la bande,

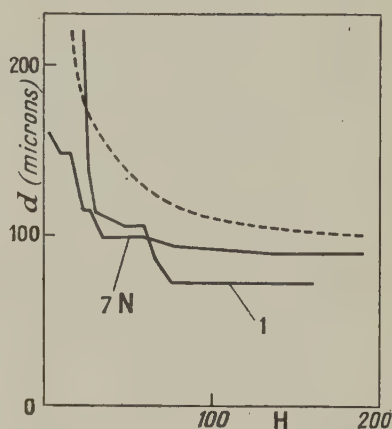


Fig. 17. — Équidistance des lignes de poudre en fonction du champ. Les courbes en traits pleins se rapportent à deux échantillons étudiés par Sixtus, tandis que la courbe théorique est donnée en pointillé.

au lieu d'être confondue avec un axe quaternaire, fait avec lui un angle de 20°. Il en résulte que les aimantations spontanées des deux phases ne sont pas parallèles aux deux larges faces latérales de la bande et il doit donc se former à leur contact des domaines de fermeture, ce qui provoque une diminution de la période spatiale.

26. **Influence des imperfections du cristal.** — Remarquons que la structure réelle décelée par le dépôt des poudres peut différer notablement de la structure d'équilibre : il peut y avoir des faux équilibres que des expériences de Sixtus mettent d'ailleurs admirablement en évidence : selon que l'on aboutit au même champ final de 10 gauss, par valeurs croissantes ou par valeurs décroissantes, la distance *moyenne* des lignes passe de 200 à 100 μ. Ces différences proviennent sans doute de l'irréversibilité du mécanisme de multiplication des parois. En dehors de ce phénomène qui affecte la distance moyenne des lignes, on constate, souvent, de fortes irrégularités entre les distances individuelles : elles proviennent des résistances passives que le cristal réel offre au déplacement des parois qui n'ont plus la même facilité que dans un cristal idéal pour se mettre à égale distance les unes des autres, dans la position d'énergie minimum.

Ce sont ces résistances passives qui provoquent les phénomènes ordinaires d'hystérésis : la mesure

de l'aire du cycle ou du champ coercitif donne l'ordre de grandeur de leur valeur : un calcul approximatif permet alors d'obtenir l'ordre de grandeur des irrégularités possibles : il est conforme aux valeurs observées.

27. **Les structures à trois phases.** — Toutes les considérations développées jusqu'ici dans cette troisième partie se rapportent à des structures à deux phases. La théorie des domaines superficiels se rapportant à des structures à trois phases, se développe d'une manière analogue, mais les domaines de fermeture y possèdent des formes et des dispositions relatives plus complexes illustrées par la figure 18. Il existe, pour fermer le même flux latéral, un grand nombre de dispositions différentes dont les différences d'énergie ne doivent pas être considérables : l'effet perturbateur des irrégularités du réseau doit donc être plus considérable que dans les structures à deux phases : on observe, en effet, que les lignes de poudres correspondantes sont courtes et irrégulières.

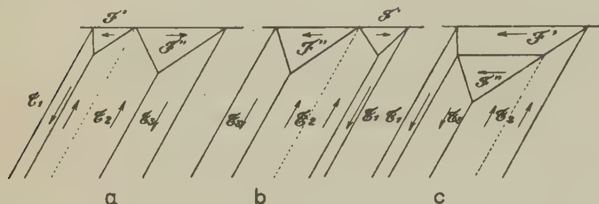


Fig. 18. — Différents types de fermeture du flux latéral correspondant à un système de trois feuillets. Dans le cas d'une structure illimitée, il faudrait combiner entre eux, d'une manière convenable, ces différents types.

D'autre part, il ne faut pas s'attendre à observer, comme dans le cas des deux phases, d'amples variations de la période avec le champ appliqué. Ces variations étaient, en effet, liées à la possibilité de fermeture du flux latéral au moyen de la troisième direction privilégiée sans dépense d'énergie. Au contraire, avec trois phases, toutes les directions privilégiées sont déjà occupées, il faut fermer le flux autrement en dépensant davantage d'énergie et l'influence du champ appliqué se fait beaucoup moins sentir. Nous n'avons donc pas jugé utile de surcharger ce travail par des calculs fastidieux et dépourvus d'intérêt en l'absence de données expérimentales suffisamment complètes pour permettre d'en vérifier les conclusions.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *Z. f. Physik*, 1932, **71**, p. 442.
[2] *Phys. Rev.*, 1931, **38**, p. 1903; 1932, **41**, p. 507.
[3] *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 870.
[4] *Z. f. Physik*, 1934, **89**, p. 796; 1934, **90**, p. 551.

MESURE DE L'INTENSITÉ EN VALEUR ABSOLUE DU RAYONNEMENT γ DUR DE Ac*C*

Par Mme N. MARTY.
Laboratoire de Synthèse Atomique d'Ivry.

Sommaire. — On a mesuré l'intensité en valeur absolue du rayonnement γ de 0,829 M eV émis par Ac *C* en utilisant un compteur Geiger-Müller à paroi épaisse; on décrit, à ce propos, une méthode de calcul de l'efficacité d'un compteur pour un rayonnement d'énergie donnée; le nombre de désintégrations de la source a été mesuré par la méthode du grand condensateur à travers 1 cm de plomb et le nombre de rayons γ émis, par la méthode d'absorption à travers des écrans de Cu, Pb, Al; on obtient la valeur de 5,4 ± 2 quanta pour 100 désintégrations.

Introduction. — De nombreuses méthodes ont été suivies pour déterminer l'intensité des rayonnements γ. L'utilisation des compteurs Geiger-Müller pour les quanta de grande énergie pose le problème de l'efficacité relative à la longueur d'onde du rayonnement étudié [1]; c'est cette méthode que nous avons appliquée à l'étude du rayonnement de 0,829 MeV, émis par Ac C et nous avons calculé directement l'efficacité correspondante du compteur.

Principe de la méthode. — Pour connaître le nombre de quanta N_q d'une énergie donnée, émis par désintégration, il faut déterminer, d'une part l'intensité de la source, c'est-à-dire le nombre de désintégrations par seconde, ceci a été effectué à

l'Institut du Radium par la méthode du grand condensateur à travers 1 cm de plomb, et, d'autre part, le nombre I de photons γ de cette énergie émis par la source pendant le même temps. I a été mesuré par l'intermédiaire des électrons Compton formés par les rayons γ dans la paroi d'un compteur Geiger-Müller.

Soit $i = \frac{I}{4\pi r^2}$ le nombre de quanta qui tombent sur 1 cm² de surface normale à la direction du faisceau incident à la distance r de la source à laquelle se trouve le compteur, et n_0 l'intensité mesurée au compteur en nombre de coups; nous définirons l'efficacité du compteur par la relation $e = \frac{n_0}{i}$; c'est le nombre de décharges qui se produisent au compteur lorsqu'il arrive un quantum par unité de surface normale à la direction du faisceau incident. Nous sommes donc ramenés à déterminer n_0 et e.

n_0 est obtenu par extrapolation de la courbe d'absorption avec écrans de Cu, Pb, Al, pour une épaisseur nulle d'écrans; on a interposé des épaisseurs de métal telles que les rayonnements de plus faible énergie que 0,829 MeV soient totalement absorbés, e a été calculé pour un compteur Geiger-Müller à paroi de cuivre de 0,04 cm d'épaisseur, 4,8 cm de hauteur, 2,2 cm de diamètre, muni d'un fil de tungstène de 0,01 cm de diamètre et rempli de mélange argon-acétone sous la pression de 4 cm.

Considérons m quanta arrivant sur 1 cm² de surface normale au faisceau incident; après la traversée d'une épaisseur x de matière pour laquelle le coefficient d'absorption relatif à l'énergie considérée est μ, il n'y a plus que $m\,e^{-\mu x}$ quanta, le reste $m(1 - e^{-\mu x})$ quanta s'étant transformé en électrons Compton (c'est le seul effet qui intervienne dans le cas actuel) et en rayons γ de moindre énergie pour lesquels la probabilité d'une nouvelle transformation est tout à fait négligeable. Sur ces $m(1 - e^{-\mu x})$ électrons, seuls $km(1 - e^{-\mu x})$ pénètrent à l'intérieur du compteur et provoquent la décharge; le coefficient k dépend du lieu de formation de l'électron et de la direction suivant laquelle il est projeté. L'épaisseur de la paroi du compteur a été calculée de façon que les électrons formés à l'extérieur de celui-ci ne puissent la traverser.

Pour la commodité des calculs, la paroi du cylindre a été découpée en éléments de volume à l'aide de plans diamétraux et de cylindres concentriques déterminant ainsi, en section droite, un certain nombre de couronnes concentriques et de secteurs (cf. *fig.* 1) le coefficient k, calculé pour le point milieu de chaque élément, constitue une approximation suffisante de la valeur moyenne relative à l'élément.

Soit h la hauteur du compteur, l_p la projection de l'arc limitant le secteur p sur la perpendiculaire à la direction du faisceau incident dans le plan de section droite, x_{pq} l'épaisseur de la couronne q au milieu de l'élément pq, μ le coefficient d'absorption relatif à l'énergie 0,829 MeV, pour m quanta tombant par centimètre carré de surface normale à la direction du faisceau incident, il en tombe mhl_p sur l'élément pq, il y a $mhl_p(1 - e^{-\mu x_{pq}})$ électrons Compton formés et $k_{pq}\,mhl_p(1 - e^{-\mu x_{pq}})$ électrons pénètrent

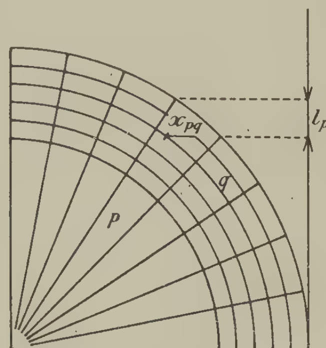


Fig. 1.

à l'intérieur du compteur. Les coefficients k_{pq} ont été calculés en tenant compte du nombre d'électrons projetés sous un angle donné [2], de l'énergie des électrons en fonction de la direction d'émission, et de l'épaisseur de métal traversée en fonction de l'énergie des électrons [3]. La longueur l_p est à très peu près invariable pour tous les éléments d'un même secteur. La contribution du secteur p en électrons effectivement comptés est donc

$$mhl_p \sum_q k_{pq}(1 - e^{-\mu x_{pq}})$$

et le nombre d'électrons qui proviennent de l'ensemble de la paroi du compteur et déterminent la décharge est

$$mh \sum_p l_p \sum_q k_{pq}(1 - e^{-\mu x_{pq}}).$$

Ramenons le calcul au cas d'un électron tombant par centimètre carré de surface normale à la direction du faisceau incident, nous obtenons l'efficacité e du compteur

$$e = h \sum_p l_p \sum_q k_{pq}(1 - e^{-\mu x_{pq}}).$$

s'il en arrive i, il y a n_0 décharges au compteur

$$n_0 = ie$$

Pour le compteur utilisé

$$e = 6 . 10^{-2} \pm 0,6.$$

La faible précision avec laquelle sont connues les relations parcours-énergie et le pourcentage des électrons projetés sous un angle donné ne permet pas

d'obtenir la valeur de e avec une précision supérieure à 10 pour 100.

Dispositif expérimental (*fig.* 2). — Devant la source, entourée d'une protection de plomb, se trouve un canaliseur en plomb de 20 cm de long, 5 cm de haut, 1,4 cm de large à l'extrémité duquel sont placés les écrans; le compteur, protégé contre le rayonnement extérieur par une enceinte en briques de plomb, est relié à un amplificateur suivi d'un numérateur type Berthelot d'après le montage habituellement utilisé au Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France.

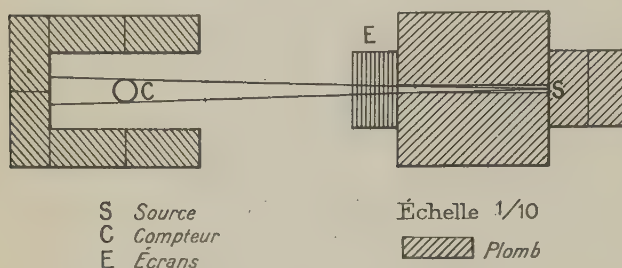


Fig. 2.

Résultats. — L'intensité de la préparation d'Ac a été trouvée égale à 1,31 millicuries en considérant que 1 mg de Ra est équivalent en rayons γ à travers 1 cm de plomb à 28 millicuries d'Ac. Donc, le nombre de désintégrations de la source par minute est de $2,9.10^9$. La distance source-compteur r était de 56 cm, le mouvement propre de 4,5 coups par minute. Dans le tracé des courbes d'absorption relatives aux trois sortes d'écrans Cu, Pb, Al, si l'on porte en abscisse l'épaisseur des écrans et en ordonnée le logarithme du nombre de coups, en tenant compte de l'imprécision sur les ordonnées, on pouvait mener par les points expérimentaux les droites de pente théorique (calculées d'après les formules de Klein et Nishina pour l'effet Compton et de Hulme pour l'effet photoélectrique); d'où l'on déduisait l'intensité n_0 correspondant à une épaisseur nulle d'écrans.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Nature des écrans.	Cu.	Pb.	Al.
Épaisseur des écrans (en cm)....	6,5 6 5,5	3,6 3 2,7 2,4	22,5 20,7 19,1
Nombre coups nets/minute......	6,8 8 11,6	5,7 9,4 10,9 14	8,1 10,2 12,2
μ/ρ........................	$6,45 10^{-2}$	$8,2.10^{-2}$	$6,7\ 10^{-2}$
n_0........................	250±30	160±10	315±20
N_q........................	0,056±0,012	0,036±0,007	0,071±0,012

C'est dans le cas des mesures faites avec les écrans de Cu que le fonctionnement du compteur offrait le maximum de stabilité. Il convient donc d'attribuer le plus de valeur à ces mesures. Les différences entre les résultats obtenus avec les trois sortes d'écrans peuvent s'expliquer par la diffusion des électrons à travers des épaisseurs d'écran différentes entraînant des distances différentes entre le dernier écran et le compteur. Malgré cela, l'accord est satisfaisant avec les résultats obtenus par Savel et Bachelet [4] d'après lesquels l'intensité du groupe de rayons γ d'environ 0,9 MeV émis par Ac en présence de tous ses dérivés serait de 5 ± 0,5 quanta pour 100 désintégrations.

Ces résultats viennent confirmer les conclusions de J. Surugue [5] suivant lesquelles le rayonnement γ de Ac C de 0,829 MeV serait un rayonnement quadripolaire; en effet, dans ce cas, son intensité, calculée à partir des coefficients de conversion interne serait de 0,133 quanta par désintégration, alors qu'elle serait supérieure à 0,4 quanta par désintégration dans le cas d'un rayonnement dipolaire.

Je tiens à remercier ici M. Joliot grâce à qui j'ai pu entreprendre ce travail et M. Surugue qui m'en a donné le sujet et m'a conseillée et dirigée tout au long de son exécution avec la plus grande bienveillance.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Von Droste, *Zeits. für physik*, **100**, 1936, p. 529.
[2] Kahan, *J. de Physique*, **10**, 1939, p. 430.
[3] Schonland, *Proc. Roy. Soc.*, **108**, 1925, p. 187.
[4] Savel et Bachelet, *Cahiers de Physique*, **19**, 1944, p. 51.
[5] Surugue, *J. de Physique*, 1942, p. 71.

SOLUTIONS. SOLUBILITÉ. VI.

Par E. DARMOIS.

Sommaire. — La forme de la courbe représentant une propriété d'un mélange dépend de la représentation adoptée pour la composition; on rappelle la distinction entre propriétés spécifiques et colligatives. On passe ensuite en revue diverses propriétés au point de vue de l'additivité en solution : densité, viscosité, tension superficielle, chaleur de mélange, chaleur spécifique, constante diélectrique, indice de réfraction, pouvoir rotatoire naturel, pouvoir rotatoire magnétique, absorption de la lumière. Chemin faisant on signale quelques applications de l'additivité ou de la non-additivité. En particulier, pour l'explication des gros écarts à l'additivité, il est nécessaire d'admettre la formation de complexes en solution.

I. Propriétés d'une solution. Sont-elles prévisibles à partir de celles des composants?

A. Propriétés. Courbes de propriétés.

Les propriétés d'un corps peuvent être rapportées à 1 g de substance; on parle alors de leur valeur *spécifique* P. Si la propriété est rapportée à une mole, on a la valeur moléculaire (ou *molaire*) P_M. On a évidemment $P_M = MP$ pour un corps pur, où M est la masse moléculaire du corps. Pour un mélange, on emploie la masse moléculaire moyenne définie par $M = xM_1 + (1 - x)M_2$, où x est la fraction molaire du n° 1. Il existe une relation entre le titre τ et la fraction molaire x [1]; c'est

$$\frac{\tau}{xM_1} = \frac{1-\tau}{(1-x)M_2} = \frac{1}{M}. \tag{1}$$

Pour représenter les variations d'une propriété avec la concentration du mélange, on emploie généralement des graphiques dont nous avons déjà vu de nombreux exemples; la valeur de la propriété est portée en ordonnée et celle de la concentration en abscisse. La forme de la courbe dépendra évidemment des coordonnées employées. Pour le choix de ces coordonnées, il y a lieu de distinguer entre les propriétés spécifiques et les propriétés colligatives.

Les *propriétés spécifiques* ont une valeur qui dépend du titre; un assez grand nombre de ces propriétés sont *additives*, au moins approximativement. Par définition, la propriété P (rapportée à 1 g) est additive si l'on a

$$P = \tau P_1 + (1 - \tau) P_2. \tag{2}$$

[1] Dans l'Ouvrage de Timmermans (p. 110) on trouvera une Table permettant de passer de τ à x pour un mélange binaire; le lecteur trouvera au même endroit des réflexions beaucoup plus détaillées que les nôtres au sujet des « courbes de propriétés ».

Il est indiqué de représenter ces propriétés par des diagrammes où l'on porte P en fonction de τ. Si l'additivité est rigoureuse, le diagramme est une droite. La masse est évidemment rigoureusement additive; la chaleur spécifique l'est généralement aussi. Sur ces deux exemples, on voit que les propriétés spécifiques additives sont à peu près indépendantes de la nature chimique des composants.

Si l'on utilise la valeur moléculaire de la propriété, et si celle-ci est additive, il est facile de montrer que P_M est une fonction linéaire du rapport molaire x. Il suffit de porter les valeurs de τ et $1 - \tau$ données par (1) dans (2) pour obtenir

$$P = \frac{xP_1M_1}{M} + \frac{(1-x)P_2M_2}{M},$$

c'est-à-dire

$$P_M = xP_{M_1} + (1 - x)P_{M_2}. \tag{3}$$

La relation d'additivité subsiste donc quand on emploie les valeurs molaires, à condition d'exprimer les concentrations en fraction molaire (en moles pour une mole totale). Il est indiqué d'exprimer alors une propriété molaire en fonction de x. La forme des courbes de P en fonction de τ ou de P_M en fonction de x est la même. Si l'additivité s'applique, les courbes sont linéaires; si la déviation est positive pour P, elle l'est aussi pour P_M etc. L'écart à l'additivité est évidemment maximum pour une certaine proportion τ ou x. C'est cet écart à l'additivité qui est généralement intéressant à considérer, et non le maximum ou le minimum qui peuvent exister sur certaines courbes. Il pourra y avoir maximum de P par exemple quand l'écart sera positif et que les valeurs pour les corps purs seront suffisamment voisines.

On change évidemment la forme des courbes

quand on représente P en fonction de x ou P_M en fonction de τ; il faut se garder de tirer dans ce cas aucune conclusion de la forme des courbes.

Les *propriétés colligatives* ont une valeur qui dépend du rapport molaire. Exemple : la densité d'un mélange gazeux. De même pour toutes les propriétés qui sont fonction de la masse moléculaire moyenne du mélange : abaissement cryoscopique, élévation ébullioscopique, pression osmotique, etc.

B. — Prévision des propriétés d'une solution.

Est-il possible de prévoir les propriétés d'une solution à partir de celles des deux composants ? Dans les exposés qui précèdent, nous avons répondu à cette question, en particulier pour la composition de la vapeur de la solution. Mais les solutions possèdent beaucoup d'autres propriétés.

Nous en passerons quelques-unes en revue en suivant l'ordre de Timmermans; le lecteur se reportera à cet auteur ou à Kremann pour plus de détails sur certaines de ces propriétés.

a. **Propriétés mécaniques.**—Densité et volume spécifique. — Ce sont deux propriétés inverses l'une de l'autre. Par définition, le volume spécifique d'une solution idéale est additif. Il faudra bien noter que la densité n'est pas additive, c'est-à-dire ne varie pas linéairement avec le titre. On connaît un grand nombre de mélanges qui obéissent à la règle d'additivité : ce sont en général des mélanges de carbures entre eux ou de leurs dérivés de substitution [1]. A ce point de vue, le mélange méthanol-éthanol se comporte comme idéal. Le Tableau XIV a donné quelques-uns des ΔV observés pour $x = 0{,}5$. Il ne renferme pas le mélange benzène-cyclohexane ($\Delta V = 3$ pour 100), ni benzène-pyridine ($\Delta V = 2{,}5$ pour 100). La comparaison des ΔV et ΔP montre d'ailleurs que l'observation des ΔV n'est pas un procédé très précis pour décider de l'idéalité.

Quand la courbe volume spécifique $= f(\tau)$ s'éloignera beaucoup de la droite, le mélange sera loin de l'idéalité. C'est le cas par exemple des mélanges chloroforme-éther (Timmermans, p. 249), naphtaline-*m*-dinitrobenzène (Timmermans, p. 306), pipéridine-sulfocyanure d'allyle (Timmermans, p. 347). On expliquera cette courbure par les procédés déjà vus : existence d'une combinaison additionnelle dissociée, voisinage d'un point de démixtion, etc.

Beaucoup d'auteurs admettent d'ailleurs que le comportement normal est compatible avec une petite variation de volume lors du mélange. Van Laar a par exemple calculé ΔV en supposant que les deux composants et leur mélange obéissent à la formule de van der Waals. On écrit

$$v_x = b_x + (v_x - b_x) \qquad \text{et} \qquad \Delta v = v_x - [v_1(1-x) + v_2 x].$$

Utilisant les valeurs de a_x et b_x données plus haut (Exp. III) et négligeant b_{12}, on obtient finalement

$$\frac{\Delta v}{RT} = \frac{[b_1(1-x) + b_2 x]^2}{[(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}]^2} - \left[(1-x)\frac{b_1^2}{a_1} + x\frac{b_2^2}{a_2}\right],$$

ΔV est nul pour $x = 0$, $x = 1$; il l'est aussi pour $\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$, condition qui revient à l'égalité des pressions critiques si l'on admet la relation $p_c = \frac{a}{27 b^2}$ (²). Comme cette condition n'est pas forcément réalisée, il doit y avoir toujours un ΔV positif ou négatif, suivant le rapport des pressions critiques. C'est seulement quand le ΔV observé s'écartera de ce ΔV de van der Waals qu'il y aurait lieu de songer à une explication. Kremann donne (p. 175) un tableau où les ΔV sont comparés pour 13 mélanges; la concordance est généralement mauvaise; ce qui n'a rien d'extraordinaire, comme nous l'avons déjà dit à propos de l'usage de la formule de van der Waals pour les liquides.

Quand on a d'autres raisons de croire par ailleurs à une combinaison, on peut expliquer le ΔV par la variation du nombre des molécules qui accompagne la combinaison. C'est ce qui a été fait par Dolezalek et Schulze pour le célèbre mélange chloroforme-éther; ils ont montré que la combinaison se comportait comme ayant une densité constante de 1,082 alors que celle de l'éther est 0,7130 et celle du chloroforme 1,4846 à 20°.

Certains auteurs ont fait usage des coefficients de dilatation et de compressibilité; ces coefficients sont reliés directement à v, ce qui ne veut pas dire qu'ils soient additifs.

Viscosité et fluidité. — Ce sont aussi deux propriétés inverses; depuis Bingham (1908) on utilise assez fréquemment la fluidité $\varphi = \frac{1}{\eta}$.

On a proposé d'abord de considérer le frottement intérieur η comme la quantité intéressante et l'on a tracé des courbes de η en fonction de la concentration, sans distinguer nettement le titre de la fraction molaire; des centaines de mélanges ont été étudiés pour lesquels on a trouvé un peu pêle-mêle des courbes additives ou faiblement positives (benzène-toluène, benzène-CS_2, etc.), des courbes à déviation négative ou avec un minimum de η (benzène-éther, acétone-éther, etc.), des courbes à déviation positive ou avec maximum (éther-chloroforme, eau-éthanol, etc.).

Le type le plus fréquent est celui à déviation négative; on ne trouve pour ainsi dire de déviation positive que dans les cas où, pour d'autres raisons, on a déjà admis la formation de complexes. Nous

(²) Dans les formules de la théorie de Van Laar (Exp. III) on verra que la chaleur de mélange est également nulle quand la même condition est remplie.

renverrons à la monographie de Kremann pour la tentative d'explication des déviations négatives.

Devant l'accumulation des résultats qui n'obéissent pas à l'additivité de η, on a essayé celle de φ sous la forme $\varphi = \varphi_1\tau + \varphi_2(1-\tau)$, puis sous la forme $\varphi = \varphi_1\tau' + \varphi_2(1-\tau')$, où τ' est le pourcentage en volume, enfin des quantités d'autres formules dont on trouvera un exposé dans Kremann. Il ne semble pas que l'emploi de φ donne, pour la recherche de la constitution des mélanges liquides, de meilleurs résultats que celui de η.

Au vrai, on manque d'une bonne théorie de la viscosité des liquides; un essai dans ce sens est dû à Ward [2]. Il adopte une idée de Bernal d'après laquelle les propriétés d'un liquide dépendent de la coordinence moyenne de ses molécules ou atomes et des déviations à partir de cette moyenne. Cette théorie fournit entre η et T une relation de la forme $\eta = Ae^{B/RT}$. B semble constant pour les liquides à liaisons non dirigées, alors qu'il pourrait changer pour les liquides à liaisons dirigées. Par exemple pour l'eau un changement appréciable de η a lieu de 0° à 50°; les rayons X donnent une preuve directe du changement de coordinence dans ce cas. On reverra à ce sujet ce que nous avons dit dans le livre sur l'état liquide de la matière. Il est probable que, en effectuant certains mélanges, on change l'arrangement des molécules de l'un des composants, le nombre des voisins immédiats d'une molécule donnée (coordinence) change et avec lui les possibilités de glissement des molécules les unes sur les autres, sans qu'il y ait lieu de parler de dissociation ou d'association de complexes bien définis.

Tension superficielle. — Les publications qui se rapportent à cette propriété sont de nouveau en nombre considérable.

Volkmann (1882) a proposé de considérer la T. S. γ elle-même comme une propriété colligative additive; il pose donc

$$\gamma = \gamma_1 x + \gamma_2(1-x). \tag{4}$$

Les vérifications de Whatmough [3] montrent qu'il y a plutôt un rapport constant entre le γ calculé par cette formule et le γ réel. On aurait donc

$$\gamma = R[\gamma_1 x + \gamma_2(1-x)]. \tag{5}$$

En fait quelques mélanges obéissent à cette dernière formule : acétone-chloroforme; éther-chloroforme, benzène-toluène, etc. Ce sont des mélanges pour lesquelles la pression P de vapeur est additive ou montre une déviation négative. Beaucoup d'autres mélanges donnent des déviations négatives par rapport à (5); ce sont des mélanges à déviation négative de P comme C_6H_6—$CHCl_3$, ou positive comme C_6H_6—CS_2. En somme, beaucoup d'ambiguïté pour une formule qu'on doit regarder comme empirique.

Drucker [4] appelle l'attention sur la relation entre la T. S. et la pression interne, connue depuis Laplace; il suppose qu'on peut regarder à température constante, la T. S. comme inversement proportionnelle à la constante a de van der Waals : $a = \frac{k}{\gamma}$. Si l'on se rappelle alors la relation de van der Waals (Exp. III), on pourra poser

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1}x^2 + \frac{1}{\gamma_2}(1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{12}}x(1-x). \tag{6}$$

On doit alors vérifier que, dans toute l'étendue des (x), γ_{12} est constant. Cela se vérifie bien pour CCl_4—$CHCl_3$ (mélange de polysubstitués), pour C_6H_6—éther (deux liquides à T. S. nettement différentes), pour acétone-chloroforme (système avec une combinaison). γ_{12} montre une « marche » nette pour éther-CS_2, acide acétique-benzène (système avec un composant associé). La formule renferme en somme une constante de plus (γ_{12}) et les vérifications sont de ce fait meilleures. La base théorique n'est pas très sûre.

Un autre groupe de travaux concerne l'*énergie superficielle molaire*. Eötvös [5] considère sous ce nom l'expression $\gamma v^{2/3}$, où v est le volume molaire du liquide; $v^{2/3}$ est proportionnel à l'aire des faces d'un cube qui contiendrait une mole.

Nous rappellerons que cette expression a beaucoup servi entre les mains de Ramsay et d'autres pour mesurer le degré d'association. Il se trouve que, pour les liquides dits normaux, $\frac{d}{dt}(\gamma v^{2/3}) = K$, où $K = 2,12$ environ pour $dt = 10°$. Si $K < 2,12$, on admettait que le liquide est associé; exemple : $K = 1,0$ à $1,10$ pour les alcools. Pour un mélange, on a essayé d'abord l'additivité de l'énergie superficielle molaire. Kremann et Meingast [6] ont trouvé une additivité très bonne pour certains mélanges : acétate d'éthyle-acétate de méthyle; C_6H_5Cl—C_6H_5Br; *m*- et *o*-xylènes, etc. Il s'agit de liquides qui, à l'état pur, donnent des K bien constants. L'additivité serait vraisemblable pour des substances normales. Elle se conserve approximativement pour des mélanges où l'association et la combinaison sont faibles : nitrobenzène-diméthylaniline, benzène-toluène. On aurait des déviations seulement dans les cas de combinaison nette. On a l'impression d'une propriété peu sensible aux variations de la constitution moléculaire.

Nous avons rappelé ci-dessus des tentatives (Whatmough) destinées à raccorder les déviations de la pression de vapeur avec celles de la T. S. par rapport à une formule d'additivité plus ou moins empirique. Hildebrand a essayé cette comparaison à un tout autre point de vue. C'est celui de l'adsorption superficielle d'une substance dissoute. Une formule célèbre de Gibbs relie cette absorption superficielle à la variation de la T. S. du solvant

par addition d'un corps dissous. Elle s'écrit

$$\left(\frac{d\gamma}{d\overline{F}_2}\right)_\sigma = -u_2 \qquad (\sigma, \text{ surface du liquide}), \qquad (7)$$

u_2 désigne le nombre de moles du corps dissous à ajouter quand on accroît la surface de la solution d'une unité et qu'on veut maintenir en même temps constante l'énergie libre partielle F_2 du corps dissous. On trouvera dans le traité de J. Duclaux [7] les essais de vérification de cette formule; Duclaux estime qu'aucun n'est convaincant. Il est possible que cela tienne pour une part à ce que les auteurs utilisent, non l'équation (7) qui utilise l'énergie libre, mais celle qu'on en tire en imaginant que $\frac{d\overline{F}}{dx_2}$ est donné par la formule des gaz parfaits. Il est tout à fait certain que les solutions à forte adsorption superficielle sont précisément telles qu'elles n'obéissent pas à cette formule. On doit écrire l'équation de Raoult corrigée sous la forme $f_2 = \gamma_2(f_2^0 . x_2)$, où γ_2 est le coefficient d'activité; si l'on admet pour celui-ci la relation symétrique $\ln \gamma_2 = \beta x_1^2$, on aura

$$\ln f_2 = \ln f_2^0 + \ln x_2 + \beta x_1^2.$$

En utilisant la relation

$$\left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_\sigma = \left(\frac{d\gamma}{d\overline{F}_2}\right)_\sigma \left(\frac{d\overline{F}_2}{dx_2}\right)_\sigma \quad \text{et} \quad \overline{F}_2 = RT \ln f_2 + \text{const.},$$

on tire facilement des équations précédentes

$$\frac{1}{RT}\frac{d\overline{F}_2}{dx_2} = \frac{1}{x_2} - 2\beta x_1,$$

qui, portée dans (7), donne finalement la relation

$$\frac{d\gamma}{dx_2} = -u_2 RT\left(\frac{1}{x_2} - 2\beta x_1\right). \qquad (8)$$

Cette relation, pour $\beta = 0$, devient celle généralement admise par les physicochimistes qui mettent d'ailleurs la concentration en volume c à la place de x_2.

$$u_2 = -\frac{c_2}{RT}\frac{d\gamma}{dc_2}. \qquad (8')$$

On déduit de (8') que si γ diminue par addition du corps dissous (acides gras supérieurs dans l'eau), $u_2 < 0$, il y a donc adsorption superficielle du corps dissous.

Si la loi de Raoult ne s'applique pas, $\beta \neq 0$. Pour une valeur donnée de $\frac{d\gamma}{dx^2}$, u_2 est d'autant plus grand que $\left(\frac{1}{x_2} - 2\beta x_1\right)$ est plus petite. Si les déviations de Raoult sont positives, $\beta > 0$; donc l'existence de déviations positives favorise l'adsorption du corps dissous, aussi bien que la variation de γ avec la concentration.

On peut relier ce résultat aux différences de pression interne entre solvant et corps dissous. Si l'on admet, au moins qualitativement, l'hypothèse de Drucker citée ci-dessus, on peut dire que de fortes différences de T. S. indiquent de fortes différences de P. I., donc des déviations de la loi de Raoult qui, d'après les formules de l'exposé III, sont positives.

Nous avons d'ailleurs vu que de fortes déviations de Raoult conduisaient à une démixtion des deux liquides. Hildebrand considère que la formation d'un film absorbé superficiel est la première manifestation d'une tendance à la démixtion.

b. **Propriétés calorifiques.** — CHALEUR DE MÉLANGE. — Par définition, elle est nulle pour une solution idéale; certains auteurs ont seulement observé la variation ΔT de la température lors du mélange dans les proportions molaires 1 : 1; ce sont de tels ΔT qui figurent dans le tableau rappelé plus haut. Timmermans admet que si $\Delta T < 1°$, le mélange peut être considéré comme idéal. Il cite des exemples où ΔT est nettement plus grand, bien que le mélange doive être considéré comme idéal : 4° pour le mélange isopentane-isopropyléthylène; 3°,5 pour benzène-cyclohexane. En fait, il faudrait observer les chaleurs de mélange pour diverses compositions; on trouve ainsi des cas comme ceux des figures 1 à 4 et qui se réfèrent aux mélanges chloroforme-alcool, chloroforme-éther, benzène-alcool, aldéhyde-alcool.

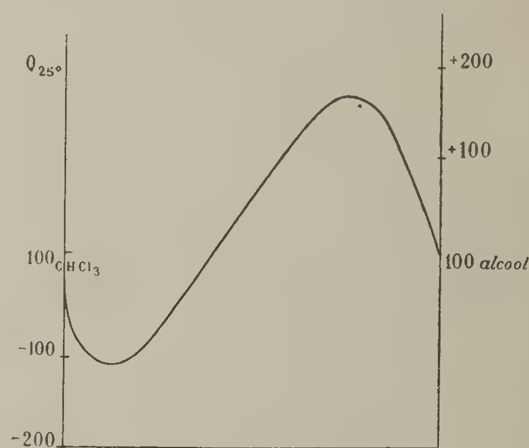


Fig. 1.

Les explications suggérées pour ces courbes anormales sont analogues à celles qui expliquent les ΔV.

On se reportera à l'exposé III pour voir ce que van Laar dit de la chaleur de mélange; pour lui l'anomalie ne commence que si la chaleur calculée par son équation ne coïncide pas avec la valeur expérimentale. Il est bien évident que l'explication

de van Laar repose encore une fois sur une équation d'état peu sûre pour un liquide.

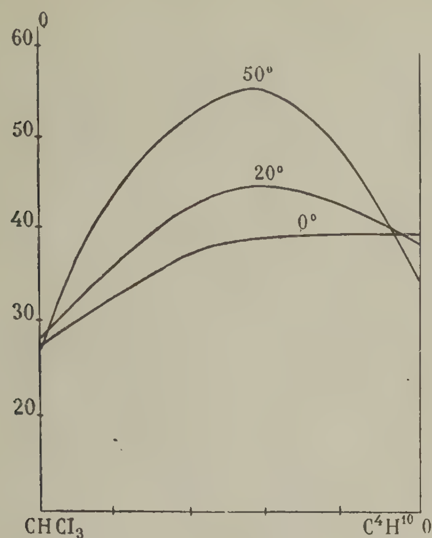


Fig. 2.

Chaleur spécifique. — Elle semble varier de façon linéaire pour des solutions idéales. C'est par exemple le cas pour les mélanges *o*- et *m*-xylènes, méthanol-éthanol. On trouve cependant des anomalies, comme chlorobenzène-bromobenzène, où les courbes de C à 20°, 40°, 60°, 80°, ne sont pas linéaires

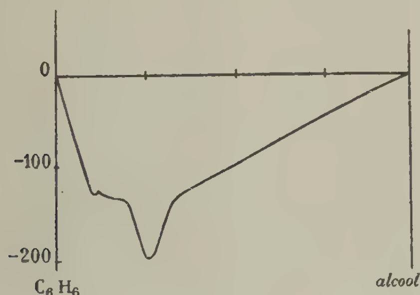


Fig. 3.

alors que la chaleur de mélange est nulle et que la pression de vapeur totale à 0° et 110° est bien linéaire. On trouve aussi des courbes avec maximum comme chloroforme-alcool (T., p. 429) et des courbes variables avec T comme chloroforme-ac⁴⁺ ne (T., p. 254), etc.

La chaleur spécifique n'est pas une propriété très sensible. Elle n'est pas de plus indépendante de la chaleur de mélange. Comme la solution tend vers l'idéalité à température élevée, Q_M diminue en valeur absolue; c'est seulement à T élevée que dQ est la vraie chaleur spécifique. Autrement un Q positif correspond à une chaleur trop faible et inversement.

c. **Constantes électriques.** — Constante diélectrique. — Nous avons développé suffisamment cette question plus haut à propos des recherches de Debye, Wolf, etc.

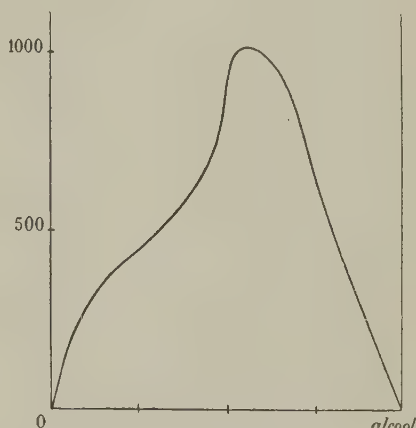


Fig. 4.

Rappelons simplement que les divers auteurs qui se sont occupés de la C. D. des mélanges organiques ont donné des résultats assez divergents. Quelques mélanges réputés idéaux donnent, soit une courbe très arrondie, comme méthanol-éthanol, soit même une courbe avec minimum de ε, comme toluène-*m*-xylène. Le mélange chloroforme-éther, pour lequel une combinaison au moins existe donne une courbe avec maximum très accentué.

Des recherches récentes de Laurent [8], faites à l'imitation de celles de Job que nous verrons plus loin, ont utilisé systématiquement la C. D. comme propriété susceptible d'additivité. En opérant en solution benzénique, on a pu montrer que la courbe de la C. D. en fonction du rapport molaire présentait des singularités dans certains cas.

Il faut remarquer que, d'après la théorie, ce n'est pas ε qui doit être additif, mais la polarisation molaire. On a l'impression que le sujet est entièrement à reprendre; les méthodes de mesure ont fait des progrès considérables et il est inadmissible que des divergences aussi fortes entre les divers auteurs subsistent dans la littérature.

Conductivité spécifique. — D'après Timmermans, K serait additif pour des mélanges idéaux. Exemple : hexane-heptane. En général les corps organiques sont très peu conducteurs et il n'est pas impossible que les impuretés jouent un grand rôle dans les mesures.

d. **Constantes optiques.** — Indice de réfraction. — De nouveau ici, quelle est la grandeur additive ? Timmermans admet que l'indice n peut être une fonction linéaire de la concentration en poids pour un mélange idéal. C'est le cas pour éthanol-méthanol; mais la courbe du mélange acide palmitique-acide stéarique présente une inflexion (T., p. 133). Il n'y a aucune raison théorique pour que n soit additif. On sait au contraire qu'on accorde une certaine importance à la réfraction spécifique, pour laquelle on a essayé les expressions de Gladstone : $\frac{(n-1)}{d}$ et de Lorentz : $\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)\,d}$. Ces expressions sont peu variables avec T pour un liquide organique, alors que n l'est beaucoup. Pour un mélange ce serait cette réfraction spécifique qui serait additive en fonction du titre. Les chimistes emploient plus fréquemment la réfraction molaire de Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$. La R. M. du mélange serait additive et l'on aurait

$$R = R_1 x_1 + R_2(1-x_1).$$

On a cherché à vérifier cette règle d'additivité en opérant sur des mélanges tels que benzène toluène, sur des dissolutions du même corps (hydrate de chloral, etc.) dans divers solvants; la littérature à ce sujet est très importante; nous signalons seulement quelques Mémoires [9]. De tous ces travaux il résulte que la formule d'additivité s'applique à peu près quand on emploie les R. M. de Gladstone ou de Lorentz. En fait les variations sont faibles dans tout le domaine de concentration et la R. M. n'est pas un bon critère d'idéalité.

Pouvoir rotatoire naturel. — Le pouvoir rotatoire spécifique d'un liquide pur est $[\alpha] = \frac{\alpha}{d\rho}$, où α est la rotation lue en degrés, d l'épaisseur traversée en dm, ρ la densité de la substance. Pour les solutions dans un solvant inactif, on emploie la formule $[\alpha] = 100\frac{\alpha}{dp}$, où p est le poids dissous dans un dl de solution. Pour que la définition soit complète, il faut ajouter la température d'observation et la longueur d'onde de la lumière. La rotation molaire est généralement définie comme $[\alpha]\frac{M}{100}$.

La relation d'additivité porte dans ce cas le nom de Biot. Cette relation peut se vérifier nettement pour des mélanges d'analogues comme ceux des carbures d'hydrogène qu'on trouve dans les huiles essentielles. Cette vérification prend une allure intéressante quand on fait usage des mesures de dispersion rotatoire. La nécessité de telles mesures devient évidente si l'on songe que l'on se trouve souvent en présence, non des antipodes optiques purs, mais d'un mélange des deux inverses. Dans ce cas, la rotation spécifique peut prendre toutes les valeurs entre $[\alpha]$ et $-[\alpha]$. Supposons au contraire qu'on mesure la rotation pour deux couleurs pour lesquelles l'isomère droit a les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$. Soient $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ les rotations spécifiques déduites des mesures, et désignons par τ la proportion en poids du corps droit dans 1 g de mélange.

La formule d'additivité de Biot donne dans ce cas

$$[a]_1 = \tau[\alpha]_1 - (1-\tau)[\alpha]_1 = (2\tau-1)[\alpha]_1$$

et

$$[a]_2 = (2\tau-1)[\alpha]_2.$$

D'où

$$[a]_1 : [a]_2 = [\alpha]_1 : [\alpha]_2.$$

Le rapport de dispersion pour le mélange est le même que pour les corps purs. Ce rapport est donc

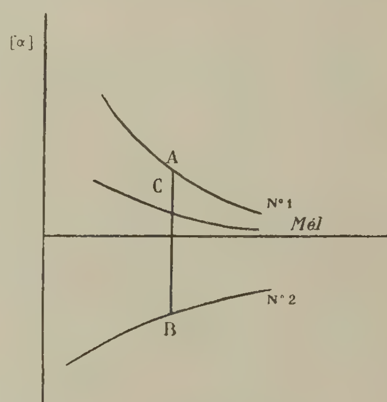


Fig. 5.

caractéristique de l'espèce chimique. Cette règle, énoncée par Darmois [10] a été vérifiée sur un grand nombre de corps. Citons par exemple les différents camphres artificiels qui ont des pouvoirs rotatoires très variables, mais toujours même dispersion; ils sont formés d'une même substance, plus ou moins racémisée pendant la préparation.

Dispersion rotatoire d'un mélange. Cas de deux composants. — Deux corps différents ayant pour une certaine radiation les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ sont mélangés; le titre du premier est τ. D'après la formule d'additivité, on a dans ce cas

$$[\alpha] = x[\alpha]_1 + (1-x)[\alpha]_2, \tag{9}$$

pour le pouvoir rotatoire du mélange. Traçons (*fig.* 5) les courbes de dispersion rotatoire des deux composants et celle du mélange, intermédiaire entre les deux autres. Menons l'ordonnée correspondant à la radiation en question; on a

$$\frac{CA}{CB} = \frac{[\alpha]_1 - [\alpha]}{[\alpha] - [\alpha]_2},$$

ou, d'après (9),

$$\frac{CA}{CB} = \frac{(1-x)}{x}.$$

Le rapport est indépendant de l'ordonnée choisie; la courbe du mélange divise les ordonnées comprises entre les courbes des composants dans un rapport constant. Le résultat est vrai également si les courbes n° 1 et n° 2 sont les courbes de deux mélanges; il permet la construction de toutes les courbes de la série à partir de deux quelconques d'entre elles.

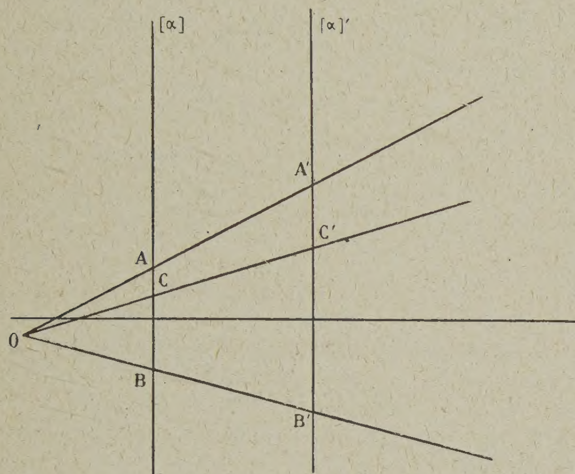


Fig. 6.

Le résultat précédent peut être mis sous une forme géométrique très simple; si l'on trace sur la figure 5 une deuxième ordonnée, qui coupe les courbes en A', B', C', les trois droites AA', BB', CC' sont concourantes. Pour appliquer ce dernier énoncé, on prendra deux ordonnées quelconques (*fig.* 6) et on portera sur ces deux droites les pouvoirs rotatoires spécifiques mesurés pour deux radiations et correspondant aux diverses fractions d'une distillation ou d'une cristallisation. Si les différentes fractions sont des mélanges de deux constituants, les droites sont concourantes et réciproquement, si les droites sont concourantes, il y a des chances pour que les mélanges contiennent deux constituants seulement.

Il a été fait de nombreuses applications de ce diagramme ([4]) et le fait qu'il s'applique montre que les mélanges sont effectivement idéaux.

Variabilité du pouvoir rotatoire spécifique. Tentatives d'interprétation. — La définition de [α] ne peut avoir de l'intérêt que si [α] est constant pour une substance déterminée et une longueur d'onde fixe; c'est à peu près le cas pour le sucre dans l'eau, le camphre dans l'éther, etc. Mais les exceptions à la loi de Biot sont très nombreuses, à tel point que Landolt avait proposé de renoncer à cette loi et d'employer, pour chaque corps, des formules empiriques reliant la rotation à la concentration. Cette position n'est pas défendable quand on voit les résultats que donne la loi de Biot sous la forme du diagramme rectiligne dans l'étude des mélanges.

On a bien proposé des théories physiques pour expliquer les écarts constatés par expérience. Nous signalerons par exemple que, suivant Born et Gans, ce ne serait pas [α] qui serait constant, mais $\frac{[\alpha]}{n^2+2} = \Omega$, où n est l'indice de réfraction du mélange actif. Ce serait de même cette quantité qui serait additive dans les mélanges. Les théories physiques du pouvoir rotatoire [11] montrent qu'une faible variation dans la position des oscillateurs moléculaires doit produire une forte variation de [α]. Cette idée a été développée très complètement par Beckmann et Cohen [12], qui ont évalué l'influence exercée par les moments électriques des molécules du solvant. La quantité Ω est appelée « rotivité » par ces auteurs; il y aurait une relation entre la rotivité et la constante diélectrique pour un gaz, ou entre la rotivité et la polarisation molaire pour un liquide. On a ainsi étudié la variation de [α] pour certains corps actifs dissous dans des solvants mixtes, benzène-nitrobenzène, etc., analogues à ceux utilisées ci-dessus par Trieschmann pour l'étude des solubilités. D'une façon générale, ces tentatives n'expliquent que de petits écarts du pouvoir rotatoire.

Devant l'échec de ces théories physiques pour l'explication des écarts importants, il paraît sage de garder la loi de Biot et d'essayer une explication physicochimique portant sur les modifications subies par le corps dissous.

Quand [α] n'est plus constant, il peut arriver que, au lieu d'avoir une espèce chimique en solution, il y en ait deux, en équilibre mobile suivant la concentration et la température. Cela semble le cas pour les solutions d'acide tartrique dans l'eau, les solutions de camphre dans divers solvants, etc. Le diagramme précédent s'applique.

Les recherches de Lucas et de ses collaborateurs (1928-1933) sur les esters tartriques, phénylsucciniques, etc., ont permis de généraliser ce diagramme et de montrer que certains corps dissous existent sous trois formes en solution, les formes ayant des pouvoirs rotatoires et des dispersions différentes. Dans un composé du type RCOO.CHOH.CHOH.COOR, la liaison du milieu est mobile; la rotation des deux groupes terminaux l'un par rapport à l'autre n'est pas continue; il peut exister des états plus stables correspondant aux structures isomériques.

On voit que l'usage du pouvoir rotatoire naturel donne des renseignements beaucoup plus « fins »

([4]) Étude des carbures des huiles essentielles, des bornéols de synthèse, etc.

que ceux tirés des diverses propriétés vues précédemment. Il est à remarquer qu'aucun cas n'a été signalé où le corps dissous était associé, bien qu'il s'agisse nettement souvent de substances polaires.

Dans certains cas, les variations de [α] sont énormes et résultent indubitablement d'une combinaison corps dissous-solvant. Comme la plupart des cas signalés se rapportent à des solutions électrolytiques, nous différerons leur étude.

Pouvoir rotatoire magnétique. — Pour un liquide pur, dans un champ magnétique H et sous une longueur L, la rotation du plan de polarisation est, d'après Verdet, $\alpha = \Lambda HL$. Λ est la « constante de Verdet » qu'on exprime généralement en minutes d'angle. On considérera aussi le pouvoir rotatoire spécifique $[\Lambda] = \frac{\Lambda}{d}$ et le pouvoir rotatoire molaire $[\Lambda]_M = [\Lambda].M$. D'après de Mallemann [13], pour un gaz peu comprimé, $[\Lambda]_M$ prend sensiblement une valeur constante $[\Omega]_M$; de Mallemann propose de l'appeler *rotativité*. Comme les mesures sont généralement faites à l'état liquide, on trouve que $[\Lambda]_M$ est généralement très supérieure à $[\Omega]_M$ et, en tenant compte du champ moléculaire, on établit la relation $[\Omega]_M = \frac{9n[\Lambda]_M}{(n^2+2)^2}$, où n est l'indice de réfraction du liquide. Si l'on forme la rotativité spécifique $[\Omega] = \frac{9n[\Lambda]}{(n^2+2)^2}$, on peut démontrer que $[\Omega]$ est additive dans un mélange. Quand les (n) des deux constituants sont voisins, la règle d'additivité prend la forme proposée par Verdet qui écrivait $[\Lambda] = [\Lambda]_1\tau + [\Lambda]_2(1-\tau)$. Mais quand les ($n$) sont assez différents, la règle de Verdet ne s'applique plus, c'est l'additivité des $[\Omega]$ qui s'applique, comme l'a montré Suhner [14] pour les mélanges CS_2-heptane.

Absorption. — Quand un faisceau lumineux monochromatique tombe sur la surface d'un liquide absorbant, l'intensité de la lumière qui pénètre dans le liquide diminue au fur et à mesure de la pénétration. Toutes les mesures effectuées jusqu'ici sont d'accord avec la *loi de Lambert* qui spécifie que cette diminution s'effectue suivant une loi exponentielle. On aurait ainsi à la profondeur x

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = ax; \qquad (10)$$

a est le coefficient d'absorption. D'autre part, si le liquide est une solution à concentration (volumique) c d'un corps absorbant dans un solvant non absorbant, l'absorption est liée à la concentration par la *loi de Beer* qui s'écrit

$$a = \varepsilon c. \qquad (11)$$

Si c est exprimé en g par litre, ε est le « coefficient d'absorption *spécifique* ». Si c est exprimée en moles par litre, ε est alors le coefficient d'absorption (ou d'extinction) *molaire*. Toute mesure d'absorption a pour but la mesure de a et, en admettant l'exactitude de la loi de Beer, la mesure de ε. Les courbes de a ou ε en fonction de λ sont les « courbes d'absorption ». Les mesures effectuées pour une série d'épaisseurs, de concentrations et de longueurs d'onde permettent de voir si ε est indépendant de c pour un λ donné.

Si la solution renferme deux substances absorbantes, on admet que les coefficients d'absorption a s'ajoutent; si la loi de Beer s'applique aux deux substances, on a

$$a = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2.$$

S'il s'agit d'un mélange de deux corps différents et si τ est le poids du premier dans 1 g de mélange, le coefficient d'extinction *spécifique* du mélange est donné par la relation

$$\varepsilon = \varepsilon_1\tau + \varepsilon_2(1-\tau).$$

Il en résulte que la courbe d'absorption du mélange divise les ordonnées comprises entre les courbes des corps purs dans un rapport constant. Cette relation se vérifie bien pour les mélanges d'éosine et d'érythrosine.

Supposons ensuite que la substance dissoute soit susceptible d'exister en solution sous deux formes en équilibre, comme dans le cas des indicateurs colorés; quand on modifiera les conditions d'équilibre, on passera d'une forme à l'autre, mais les courbes d'absorption devront se modifier en respectant la propriété géométrique précédente. Réciproquement, si cette propriété est vérifiée, il y a des chances pour que la solution renferme deux constituants seulement.

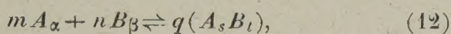
Il ne semble pas que l'emploi du graphique rectiligne vu plus haut pour le pouvoir rotatoire ait été signalé pour l'étude de l'absorption. Quelques auteurs ont aperçu un cas particulier de la relation géométrique ci-dessus; quand les courbes d'absorption des deux composants se coupent en un point, les courbes des mélanges passent nécessairement par ce point. C'est le cas par exemple pour les formes jaune et rouge du méthylorange. On peut être certain que l'application systématique des principes ci-dessus rendrait des services. Il est même tout à fait probable que la généralisation de Lucas pour les mélanges de trois constituants s'appliquerait aussi. Un cas de ce genre semble être celui des complexes cuproammoniacaux.

Les applications que Job a faites de la méthode que nous allons exposer ont été toutes relatives à des complexes absorbants. La « propriété » mesurée était le coefficient d'extinction de la solution.

II. Théorie de Job.

L'explication des déviations négatives par Dolezalek comporte un certain nombre d'hypothèses; en particulier, on suppose l'existence d'une combinaison à laquelle on attribue une certaine formule. La théorie de Job [15] repose également sur un certain nombre d'hypothèses; mais elle a l'avantage de renseigner sur la formule du composé et sur la stabilité.

C'est une théorie de la méthode dite « des variations continues ». Elle a été exposée, non pour les mélanges de deux corps purs, mais à propos de solutions de deux corps A et B dans un solvant inerte. Si l'on trouve une formation de composés dans ces conditions, il y a des chances pour que cette formation soit encore plus nette avec les corps purs. On suppose qu'un complexe prend naissance suivant l'équation



$$mA_\alpha + nB_\beta \rightleftharpoons q(A_sB_t), \qquad (12)$$

avec

$$m\alpha = qs \qquad \text{et} \qquad n\beta = qt. \qquad (13)$$

La loi d'action de masses appliquée à (14) donne

$$[A_\alpha]^m [B_\beta]^n = K[Z]^q, \qquad (14)$$

où les [ ] désignent les concentrations molaires, $[Z]$ étant $[A\ B]$.

On prépare deux solutions de A et B dont les concentrations volumiques, en molécules simples, sont respectivement Γ et $p\Gamma$. On mélange un volume $1 - x$ de la première avec x de la seconde et l'on suppose le mélange effectué sans variation de volume.

Les teneurs en A et B du mélange sont alors respectivement

$$\Gamma(1 - x) = \alpha[A_\alpha] + s[Z], \qquad (15)$$

$$p\Gamma x = \beta[B_\beta] + t[Z]. \qquad (16)$$

Pour Γ et p donnés, $[Z] = f(x)$; on obtiendra le maximum de $[Z]$ en écrivant $\frac{d[Z]}{dx} = 0$. La différentiation de (14), (15), (16) et l'élimination de $\frac{d[A_\alpha]}{dx}$ et $\frac{d[B_\beta]}{dx}$ donnent

$$-m\beta[B_\beta] + np\alpha[A_\alpha] = 0. \qquad (17)$$

L'élimination de $[A_\alpha]$, $[B_\beta]$, $[Z]$ entre (14), (15), (16) et (17) fournit la relation qui donne le x correspondant à $[Z]$ maximum. On trouve ainsi

$$\frac{\Gamma^{m+n-q} p^{n-q} m^m n^n}{\alpha^m \beta^n (nps - mt)^{m+n-q}} [(t + sp)x - t]^{m+n} = K[n - (m + n)x]^q, \qquad (18)$$

où l'on peut d'ailleurs tenir compte des conditions (13).

Le x_M dépend en général de Γ, c'est-à-dire de la concentration des solutions que l'on mélange; il en sera indépendant si

$$(t + sp)x - t = n - (m + n)x = 0. \qquad (19)$$

Les deux valeurs de x données par les équations (19), doivent être égales, ce qui exige $\frac{sp}{t} = \frac{m}{n}$ ou, en tenant compte de (13), $\beta = p\alpha$ ou encore $\frac{\Gamma}{\alpha} = p\frac{\Gamma}{\beta}$. Cette condition revient à dire que les solutions mélangées sont équimoléculaires en A et B. C'est à cette condition seulement que la composition x_M correspondant à Z maximum sera la composition même du complexe.

Il faudra donc faire varier x en mélangeant ces deux solutions équimoléculaires et chercher quelle valeur de x donne la concentration maximum du complexe. Si l'on peut mesurer Z pour chaque solution, on trouvera facilement celle qui donne Z_M. Si cette mesure n'est pas possible directement, on cherchera à mesurer une propriété P de la solution. Si P ne dépend que de Z, on retombe sur le cas précédent. En général, P dépendra à la fois de Z et des concentrations de A et B non combinés. Job propose alors de comparer la valeur de P mesurée à celle qui se calculerait par additivité à partir des constituants simples. Il considère la différence

$$y = f\{(A_\alpha), [B_\beta], [Z]\} - f\left[\frac{\Gamma}{\alpha}(1 - x), 0, 0\right] - f\left[0, \frac{p\Gamma x}{\beta}, 0\right],$$

et il cherche pour quelle valeur de x on obtient le maximum ou le minimum de y. Il montre ensuite que cet x_M ne peut coïncider avec celui du maximum de $[Z]$ que si P est de la forme

$$P = a[A_\alpha] + b[B_\beta] + \varphi(z),$$

où a et b sont des constantes. P est donc additif au sens que nous avons déjà employé, par rapport aux deux constituants des solutions mères.

Job a fait lui-même la critique de la méthode, montrant qu'il ne faut pas mesurer une propriété quelconque. De plus il faut supposer : 1° qu'en solution, A et B ont une formule fixe et indépendante de Γ; 2° qu'il se forme un seul complexe; 3° que la loi d'action de masses est applicable en employant les concentrations. En pratique, il faudra employer, pour la recherche de x_M, plusieurs valeurs de Γ et voir si x_M reste fixe. De plus, en opérant avec des solutions non équimoléculaires ($p \neq 1$), on déterminera de même le x_M correspondant au maximum ou minimum de l'écart d'additivité; la formule (18) donnera alors K. Cette valeur de K doit être fixe quand on fait varier

fortement p. En définitive, c'est l'expérience qui justifiera du succès de la méthode.

Jusqu'ici les applications qui ont été faites de cette méthode, par Job et par d'autres, dont nous-mêmes, ont été presque toujours faites à propos de solutions d'électrolytes dans l'eau. Les propriétés employées excluent naturellement le volume molaire puisqu'on a supposé $\Delta V = 0$ dans le mélange. Les concentrations utilisées sont aussi les concentrations molaires en volume, à cause de l'usage de la loi d'action de masses sous la forme ancienne, ce qui confère à la méthode un certain caractère empirique. On peut étendre la méthode à des cas où la loi d'action de masses n'est plus exacte, au moins avec les concentrations, à condition que le rapport des coefficients d'activité soit égal à l'unité dans les deux membres de l'équation (14). C'est le cas par exemple lorsqu'un ion se combine avec un non électrolyte pour donner un complexe de même charge que l'ion. Après Bœseken, plusieurs de mes élèves ont ainsi étudié la formation du complexe boromannitique. On trouve ainsi nettement, par l'étude du pouvoir rotatoire, que la combinaison a lieu dans le rapport molaire 1 : 1. Bœseken [16] effectue des calculs où il fait intervenir, non seulement les ions monovalents BD^- (B, borate, D mannite), mais des ions BD_2^-, expliquant ainsi la dissymétrie de la courbe représentant les variations de α en fonction des concentrations de mannite et de BO_2Na. J'ai fait reprendre l'étude de cette question par Mlle S. Guinand [17] : 1° en solution aqueuse; 2° en modifiant la concentration ionique de la solution par addition d'un électrolyte SO_4Mg. Dans tous les cas, pour l'eau pure, pour SO_4Mg 1M et SO_4Mg 2M, le maximum a été déterminé et la valeur de x_M également. Dans les solutions salines, x_M est égal à 0,5 aux erreurs d'expérience près. Dans les solutions aqueuses, le maximum est légèrement décalé vers la proportion 0,44 de mannite et 0,56 de borate de soude, ce qui montrerait que le deuxième composé serait plutôt DB^2 que BD^2. De plus, le pouvoir rotatoire est abaissé légèrement par la présence de SO_4Mg, de 6° à 5°,2 environ. Cela prouve, comme je l'ai montré dans une quantité d'autres cas, que $[\alpha]$ dépend de la présence d'un sel, même non susceptible de se combiner avec la mannite; la courbe des écarts peut donc être dissymétrique.

En milieu de force ionique importante, la théorie de Job s'applique quand même. La formation du complexe fait en effet intervenir un ion BO_2^- et une molécule non dissociée D; le complexe $(BO_2.D)^-$ a même charge que l'ion générateur et la loi d'action de masses s'écrit

$$\frac{[BO_2D^-]f_{\text{complexe}}}{[BO_2^-][D]f_{BO_2^-}f_D} = k,$$

où les f sont les facteurs d'activité, f_D est très voisin de 1; $f_{BO_2^-}$ et $f_{BO_2D^-}$ sont égaux dans des solutions de même force ionique; leur rapport disparaît donc et la théorie, faite pour des molécules non chargées, s'applique quand même. Elle s'applique même probablement mieux dans un milieu de grande force ionique. Au contraire, j'ai montré antérieurement [18] que les calculs de MM. Vermaas et et Bœseken ne s'appliquent pas [5].

[5] Un travail récent de Mlle G. Sutra effectué dans mon laboratoire montre que, si on admet la fonction d'un complexe 2 : 2, on explique à la fois le décalage de x_m et la dissymétrie de la courbe des écarts.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] LUMSDEN, *J. Chem. Soc.*, 1907, **91**, p. 24.
[2] WARD, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, p. 88.
[3] WHATMONGH, *Zeits. physik. Chem.*, 1902, **39**, p. 129.
[4] DRUCKER, *Zeits. physik. Chem.*, 1905, **52**, p. 678.
[5] EÖTVÖS, *Wied. Ann.*, 1886, **27**, p. 448.
[6] KREMANN et MEINGAST, *Monatsch. f. Chem.*, 1914, **35**, p. 1323.
[7] DUCLAUX, *Chimie physique appliquée à la Biologie*, Hermann, Paris, 1934.
[8] LAURENT, *Thèse*, Paris, 1938.
[9] PULFRICH, *Zeits. physik. Chem.*, 1889, **4**, p. 361; RUDOLPH, *Zeits. physik. Chem.*, 1901, **37**, p. 426; ZAWIDSKI, *Zeits. physik. Chem.*, 1900, **35**, p. 129.
[10] E. DARMOIS, *Thèse*, Paris, 1910; *Ann. Chim. et Phys.*, 1911, **22**, p. 247.
[11] DE MALLEMANN, *Ann. de Phys.*, 1924, **2**, p. 170; W. KUHN, *Drehung der Polarisationsebene*, Leipzig, 1932.
[12] BECKMANN et COHEN, *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, p. 784, et 1938, **6**, p. 163.
[13] DE MALLEMANN, *J. de Phys.*, 1926, **7**, p. 10; *Ann. de Phys.*, 1942-1943, **17-18**.
[14] SUHNER, *Diplôme, Ét. sup.*, Nancy, 1931.
[15] P. JOB, *Ann. de Chimie*, 1928, **9**, p. 113.
[16] BŒSEKEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4e série, 1932, **53-54**.
[17] S. GUINAND, *Dipl. Ét. Sup.*, Paris, 1938.
[18] E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 1932, **53-54**, p. 202.